

UNIVERSIDADE DE LISBOA  
FACULDADE DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEOGRÁFICA, GEOFÍSICA E ENERGIA



## **Hidrogenação de macroalgas para a produção de bio-combustíveis líquidos**

Diogo Alexandre de Oliveira Ramos

**Mestrado Integrado em Engenharia da Energia e do Ambiente**

Dissertação orientada por:

Dr.<sup>a</sup> Paula Costa

Dr.<sup>a</sup> Filomena Pinto

2019

## Resumo

Os combustíveis fósseis são as principais fontes de energia primária a nível mundial. Estes são as principais fontes de emissão de gases com efeito de estufa de origem antropogénica. A biomassa através da produção de biocombustíveis tem sido indicada como um dos possíveis substitutos aos combustíveis fósseis.

A liquefacção hidrotérmica (LHT) é um processo termoquímico usado para a conversão de biomassa em bioenergia, na forma de bio-óleo, e outros produtos químicos. O rendimento e composição do bio-óleo são afectados por diversos factores, como a composição da biomassa e os parâmetros operacionais do processo de LHT, dos quais se destaca a temperatura, tempo de retenção, razão biomassa/água. Um dos parâmetros menos estudados da LHT é a hidrogenação, mais precisamente a utilização de gases redutores ( $H_2$ , CO e *syngas*) como gás de processo.

Este trabalho tem como objectivo estudar os efeitos que a utilização de  $H_2$  como gás de processo tem sobre o rendimento e composição do bio-óleo produzido a partir da macroalga *fucus vesiculosus*, e compará-lo com o bio-óleo produzido com a mesma macroalga, mas usando como gás de processo  $N_2$ , que é o gás mais utilizado na literatura.

Primeiramente identificou-se as temperaturas e tempo ideais para a produção de bio-óleo. A temperatura considerada ideal para ambos os casos foi de 325°C e o tempo de retenção 30 min. Comparando os rendimentos do bio-óleo obtidos com os diferentes gases de processo verificou-se que aos 300°C, usando  $H_2$  obtinha-se um rendimento ligeiramente superior podendo ser considerado negligenciável. Aos 325 e 350°C, com a utilização de  $N_2$  como gás de processo, obteve-se um rendimento mais alto que  $H_2$ . Apesar dos resultados obtidos estes são inconclusivos, quanto aos efeitos que a mudança de gases de processo provoca no rendimento do bio-óleo, pois o rendimento destes em quase todos os casos supera o máximo rendimento teórico que se poderia obter somando os rendimentos dos diferentes produtos. Mesmo nos casos em que isto não ocorre a soma dos rendimentos dos diferentes produtos ultrapassa em muito este valor máximo teórico. Isto ocorreu muito provavelmente devido a presença de impurezas na forma de água ou de DCM.

Por último procedeu-se a análise dos bio-óleos da LHT, a 325°C e 30 min. para comparar os efeitos que o  $H_2$  tem sobre a composição do bio-óleo. Os compostos identificados incluem cetonas, esterres, fenóis, ácidos gordos, álcoois e outros compostos oxigenados, pirroles, índoles, pirazinas, outros compostos que contêm azoto, alcanos, alcenos, alcinos e hidrocarbonetos cíclicos.

Verificou-se que a composição era afectada pela substituição do gás de processo. O undeceno, que muito provavelmente era para o ensaio em que se usou  $N_2$  como gás de processo um dos 4 principais produtos, no caso em que se usou  $H_2$  deixou de ser. Para além disso quando se usou o  $N_2$  foi detectado a presença de DEHP algo que não foi detectado quando  $H_2$  foi utilizado. É possível que a utilização de  $H_2$  tenha impedido a formação deste produto, por exemplo através de hidrodessoxigenação do Anidrido ftálico e do álcool 2-etilhexanol ou de outros produtos que possam ter formado o DEHP ou através da estabilização de radicais livres que poderão ter formado este composto. Existe uma grande probabilidade de os hidrocarbonetos lineares com cadeias entre  $C_{20}$  a  $C_{29}$ , terem aumentado na presença de  $H_2$ , devido ao aumento da hidrodessoxigenação de ácidos gordos.

**Palavras-chave:** Liquefação hidrotérmica; hidrogenação; biocombustíveis; macroalgas

## Abstract

Fossil Fuels are the main sources of primary energy worldwide. These are the main sources of emission of greenhouse gases of anthropogenic origin. Biomass, in the form of biofuels, has been indicated as one of the possible substitutes for fossil fuels.

Hydrothermal liquefaction (HTL) is a thermochemical process used for the conversion of biomass into bioenergy, in the form of a bio-oil, and other chemical products. The yield and composition of the bio-oil are affected by several factors such as the composition and the operational parameters of the HTL process, such as temperature, retention time, biomass/water ratio, etc. One of the parameters of HTL less studied is the hydrogenation, more precisely, the use reduction gases ( $H_2$ , CO e *syngas*) as the process gas.

This work aims to study the effects that the use of  $H_2$  as the process gas has on the bio-oil yield and composition, produced from the macroalgae *fucus vesiculosus*, and comparing with the bio-oil produced with the same macroalgae, but using as the process gas,  $N_2$ , which is the most widely used gas in the literature.

First, the ideal temperatures and time for bio-oil production were identified. The temperature considered ideal for both cases was 325°C and the time 30 min. Comparing the bio-oil yields obtained with the different process gases, it was found that at 300°C, using  $H_2$  a slightly higher yield was obtained and could be considered negligible. At 325 and 350°C, using  $N_2$  as the process gas, a higher yield was obtained than when using  $H_2$ . Despite the results obtained, these are inconclusive, as to the effects that the change of the process gases has on the bio-oil yield, since the yield of bio-oil in almost all the cases exceeds the maximum theoretical yield that could be obtained by adding the yields of all the products. Even where this does not occur the sum of the different products exceeds by far this theoretical maximum value. This was most likely due to the presence of impurities in the form of water and DCM.

Finally, HTL bio-oils produced at 325°C and 30 min. were analyzed to compare the effects that the  $H_2$  has on the composition of the bio-oils. Identified compounds include ketones, esters, phenols, fatty acids, alcohols and other oxygenated compounds, pyrroles, indoles, pyrazines, and other nitrogen-containing compounds, alkanes, alkenes, alkynes and cyclic hydrocarbons.

It was found that the composition was affected by the substitution of the process gas. Undecene, which most likely was one of the main 4 products when using  $N_2$ , for the case in which  $H_2$  was used, no longer was one of the main 4 products. In addition, when  $N_2$  was used, DEHP was detected, which was not detected when  $H_2$  was used. It's possible that the use of  $H_2$  has prevented the formation of this product, for example through the hydrodeoxygenation of phthalic anhydride and of the 2-ethylhexanol alcohol or other products that may have formed the DEHP or through the stabilization of free radicals that may have formed this compound. Linear hydrocarbons with chains between  $C_{20}$  and  $C_{29}$ , very likely, increased in the presence of  $H_2$  due to the increase of hydrodeoxygenation of fatty acids.

**Keywords:** Hydrothermal liquefaction; hydrogenation; biofuels; macroalgae;

## Índice

Resumo.....	i
Abstract .....	ii
Índice .....	iii
Índice de figuras .....	v
Índice de tabelas .....	vi
Agradecimentos .....	vii
Simbologia e Notações .....	viii
1 - Introdução .....	1
1.1 - Cenário Energético Actual e Previsões futuras.....	2
1.2 - Sector dos transportes .....	4
1.4 - Legislação e estratégia no sector dos transportes na UE.....	5
2 - Biocombustíveis.....	7
2.1 – Produção e consumo de Biocombustíveis.....	8
2.2 – Gerações de biocombustíveis .....	9
3 – Algas.....	10
3.1 – Macroalgas .....	10
3.2 - Produção de macroalgas.....	11
3.4 - Aplicação das Macroalgas .....	12
3.5 - Benefícios e Problemas da produção de macroalgas .....	13
4 - Liquefacção Hidrotérmica (LHT) .....	15
4.1 - Bio-óleo.....	17
4.3 – Efeito da composição e parâmetros operacionais.....	18
4.3.1 - Efeito da composição e mecanismos de reacção.....	23
4.3.1.1 - Lípidos .....	25
4.3.1.2 - Proteínas.....	26
4.3.1.3 - Hidratos de Carbono .....	27
4.3.1.4 - Misturas.....	28
4.3.2 – Parâmetros de operação.....	29
4.3.2.1 - Temperatura .....	29
4.3.2.2 - Tempo de retenção .....	29
4.3.2.3 - Razão de biomassa/água .....	30

4.3.2.4 - Catalisadores .....	30
5 - Hidrogenação .....	31
6 - Objectivo do trabalho.....	32
7 - Metodologia .....	32
7.1 - Caracterização da matéria-prima usada .....	33
7.2 - Processo experimental do ensaio .....	34
7.3 - Separação dos produtos.....	35
7.4 - Rendimentos .....	37
7.5 - Condições experimentais .....	39
7.6 - Análise dos bio-óleos .....	39
8 – Apresentação, discussão e análise de resultados .....	40
8.1 – Efeito da temperatura .....	40
8.2 – Efeito do tempo de retenção .....	42
8.3 – Efeito da Hidrogenação/ Efeito do H <sub>2</sub> como gás de processo .....	44
8.4 - Efeito da hidrogenação na composição dos bio-óleos .....	47
9 – Conclusão .....	52
10 – Sugestões para trabalhos futuros .....	54
11 - Bibliografia .....	55

## Índice de figuras

Figura 1. 1 - Crescimento na procura energética por fonte, entre 2015-2040. Outras renováveis incluem eólica, fotovoltaico, solar térmica e geotérmica. Adaptado de [2].	4
Figura 1. 2 - Consumo final de energia por fonte no sector dos transportes, 2010-2040. Outros líquidos incluem biocombustíveis, GPL, NGL, CTL. Gasolina inclui misturas com etanol e Gasóleo inclui misturas com biodiesel. Adaptado de [4].	5
Figura 2. 1- Produção mundial de biocombustíveis entre 2006-2016. Adaptado de [19].	8
Figura 2. 2- Produção e consumo de biocombustíveis na UE entre 1990 e 2015. Adaptado de [20].	9
Figura 4. 1- Propriedades da água a diferentes temperaturas e a uma pressão de 25 MPa (a – diagrama de fase da água, b – variação da densidade, c – variação da constante dieléctrica, d – variação do produto iónico). Adaptado de [38].	16
Figura 4. 2 - Rede de reacções da LHT das macroalgas. Adaptado de [57].	25
Figura 7. 1 - <i>Fucus vesiculosus</i>	33
Figura 7. 2 - Representação esquemática da autoclave.	34
Figura 7. 3 - Perfil típico da temperatura e pressão durante um ensaio (Ensaio de 325°C, 30 min. e N <sub>2</sub> ).	35
Figura 7. 4 - Separação entre a fase aquosa (em cima) e o bio-óleo e CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /DCM(em baixo) na ampola de decantação.	36
Figura 7. 5 - Representação esquemática do procedimento experimental.	37
Figura 8. 1 - Efeito da variação da temperatura nos rendimentos obtidos na LHT com um tempo de retenção de 30 min.	40
Figura 8. 2 - Efeito da variação do tempo de retenção nos rendimentos obtidos na LHT com uma temperatura de 325°C.	43
Figura 8. 3 - Rendimentos dos bio-óleos a diferentes temperaturas e diferentes gases (N <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> ).	45
Figura 8. 4 - Rendimentos da fase aquosa, resíduo e gases para diferentes temperaturas e gases de processo (N <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> ).	47
Figura 8. 5 - Espectro absoluto dos bio-óleos produzidos com os diferentes gases de processo. Linha sólida a preto representa ensaio com o H <sub>2</sub> e a linha laranja tracejada representa o ensaio com o N <sub>2</sub> .	49
Figura 8. 6 – Espectro dos bio-óleos produzidos com os diferentes gases de processo apresentando os picos referentes aos hidrocarbonetos lineares. Linha sólida a preto representa ensaio com o H <sub>2</sub> e a linha laranja tracejada representa o ensaio com o N <sub>2</sub> . Números representam o número de carbonos na cadeia.	51
Figura 8. 7 - – Espectro dos bio-óleos produzidos com os diferentes gases de processo apresentando os picos referentes aos hidrocarbonetos aromáticos. Linha sólida a preto representa ensaio com o H <sub>2</sub> e a linha laranja tracejada representa o ensaio com o N <sub>2</sub> .	52

## Índice de tabelas

Tabela 1. 1 - Consumo de energia primária por região. Adaptado de [2].	2
Tabela 1. 2 – Previsão do mix energético entre 2015 e 2040. Outras renováveis incluem eólica, fotovoltaico, solar térmica e geotérmica. Adaptado de	3
Tabela 1. 3 - Metas de incorporação de biocombustíveis, em teor energético, no sector dos transportes entre os anos 2011-2020. Adaptado de [15].	6
Tabela 4. 1 - Perfil de ebulição/destilação do petróleo bruto e bitumen. Adaptado de [49].	18
Tabela 4. 2 - Perfil de ebulição/destilação dos bio-óleos resultantes da LHT de 4 macroalgas. Adaptado de [50].	18
Tabela 4. 3 -- Trabalhos experimentais de LHT usando algas	19
Tabela 4. 4- Composição Bioquímica de diferentes micro e macroalgas (% b.s.). Adaptado de [7].	23
Tabela 7. 1 - Análise imediata e elementar da macroalga <i>Fucus vesiculosus</i> .	33
Tabela 7. 2 - Composição química da macroalga <i>Fucus vesiculosus</i> .	34
Tabela 7. 3 - Pressão inicial inserida na autoclave antes do ensaio em função a temperatura.	35
Tabela 7. 4- Composição e densidade relativa do gás produzido no ensaio realizxado a 325°C e 30 min. usando N <sub>2</sub> como gás de processo.	38
Tabela 8. 1 - Temperaturas e Pressões médias observadas durante o estudo do efeito da temperatura, para o N <sub>2</sub> como gás de processo.	40
Tabela 8. 2 - Soma dos diferentes rendimentos para as temperaturas estudadas.	41
Tabela 8. 3 - Temperaturas e Pressões médias observadas durante o estudo do efeito do tempo de retenção.	42
Tabela 8. 4 - Soma dos diferentes rendimentos para os tempos de retenção estudados.	44
Tabela 8. 5 - Temperaturas e Pressões médias observadas durante o estudo do efeito da temperatura, para o H <sub>2</sub> como gás de processo.	44
Tabela 8. 6 - Comparação entre a soma dos rendimentos dos diferentes produtos em cada ensaio e a soma máxima teórica dos rendimentos.	46
Tabela 8. 7 - Temperaturas e Pressões médias observadas durante o estudo da composição dos bio-óleos produzidos usando os diferentes gases de processo (temperatura de 325°C e tempode retenção de 30 min.)	48
Tabela 8. 8 - Compostos identificados nos bio-óleos produzidos a 325°C, 30 min., usando N <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> ...	48

## **Agradecimentos**

Em primeiro lugar, quero agradecer a minha família, em especial ao meu Pai e Mãe, pelo apoio, pelas palavras de conforto nos momentos mais complicados não só durante o percurso académico, mas durante toda a minha vida. A vocês, um muito obrigado.

Um profundo agradecimento as minhas orientadoras nesta tese, Dr<sup>a</sup> Paula Costa e Dr<sup>a</sup> Filomena Pinto, pela oportunidade de realizar este trabalho, pela disponibilidade, esclarecimento de dúvidas e incentivo demonstrados ao longo do trabalho. Um muito obrigado.

Um agradecimento ao Laboratório Nacional de Energia e Geologia e os seus funcionários. Um muito obrigado.

Por último, quero deixar um agradecimento aos meus amigos, pela ajuda, pelo apoio nos momentos mais difíceis. Obrigado.



## Simbologia e Notações

°C/min – Celcius por minuto  
BTU – Unidade térmica britânica/  
b.s. – Base seca  
b.s.l.c. – Base seca livre de cinzas  
Ca - Cálcio  
CH<sub>2</sub>CL<sub>2</sub> - Diclorometano  
CH<sub>4</sub> – Metano  
Cl – Cloro  
cm<sup>2</sup> – centímetro quadrado  
CO – Monóxido de Carbono  
CO<sub>2</sub> – Dióxido de Carbono  
CTL – *Coal-to-liquids*  
DCM – Diclorometano  
DEHP - Ftalato de di-2-etilhexilo  
DGEG - Direção-Geral de Energia e Geologia  
DL – Decreto-Lei  
EIA - U.S. Energy Information Administration  
EUA – Estados Unidos da América  
g – grama  
g/kg – grama por quilograma  
GPL – Gás de petróleo liquefeito  
H<sub>2</sub> – Hidrogénio molecular  
He – Hélio  
IEA – *International Energy Agency*  
K - Potássio  
M\$ - Milhões de dólares  
Mbep/d – Milhões de barris equivalente de petróleo por dia  
Mg - Magnésio  
MJ/kg – Megajoule por quilograma  
ml - mililitros  
Mt – Milhões de toneladas  
Mtep – Milhões de toneladas equivalentes de petróleo  
N - Azoto  
N<sub>2</sub> – Azoto molecular (gás)  
Na - Sódio  
NGL – *Natural Gas Liquids*  
NH<sub>3</sub> - Amoníaco  
NO<sub>x</sub> – Óxidos de azoto  
O – Oxigénio  
O<sub>2</sub> – Oxigénio molecular  
OECD - *Organization for Economic Cooperation and Development*  
OPEC - *Organization of the Petroleum Exporting Countries*  
P - Fósforo  
PCS – Poder calorífico superior  
PeD – Países em desenvolvimento

S – Enxofre

S - segundos

Si - Silício

t/ano – toneladas por ano

UE – União Europeia

## 1 - Introdução

Com o aumento da população e grande melhoria das condições de vida, o consumo de energia tem aumentado. As previsões para o futuro indicam que esta tendência de aumento do consumo energético se manterá, principalmente nos países em desenvolvimento.

Os combustíveis de origem fóssil, como o petróleo, carvão e gás natural, tem sido as principais fontes energéticas utilizadas para suprir as necessidades energéticas e de acordo com as previsões, até 2040, este cenário manter-se-á [1, 2]. Tal cenário é preocupante, pois o consumo destes combustíveis é a principal fonte de emissão de gases com efeito de estufa, e consequentemente o principal causador do aquecimento global. Para além disso, estes combustíveis não são renováveis e a distribuição geográfica das reservas não é uniforme, diminuindo a segurança energética de regiões com poucas reservas e assim expondo-as a problemas ou influências políticas das regiões que possuem grandes reservas.

No sentido de responder a essas preocupações e problemas têm sido desenvolvidas fontes de energia alternativas aos combustíveis fósseis, que sejam renovais, mais “limpas” e sustentáveis, como por exemplo solar fotovoltaica e térmica, hídrica, geotérmica, eólica, biomassa, etc.

O sector dos transportes é um dos principais consumidores de combustíveis fósseis, nomeadamente produtos petrolíferos (gasolina, gasóleo, etc.). Este representa mais de metade do consumo de petróleo e esta altamente dependente dos produtos petrolíferos, e consequentemente é um dos sectores que mais produz gases com efeito de estufa [2, 3, 4].

A biomassa é uma das fontes de energia renováveis que pode ser utilizada como alternativa aos combustíveis de origem fóssil. No sector dos transportes esta tem sido utilizada de forma obrigatória em algumas regiões, como na EU, na forma de biocombustíveis líquidos, que são misturados com os combustíveis de origem fóssil [5].

Existem diversas gerações de biocombustíveis, cuja principal distinção entre elas é o tipo de biomassa usada. Os biocombustíveis usados actualmente são principalmente de 1ª e 2ª geração. No entanto a matéria-prima destas duas gerações traz diversos problemas como por exemplo competição com a indústria alimentar (*food vs fuel*), utilização de recursos, como terra arável e água, emissões de gases relacionadas com a alteração do uso dos solos, destruição de habitat, etc. As algas são a matéria-prima de 3ª geração e estas tem o potencial de resolver os problemas associados as duas primeiras gerações, bem como trazer outros benefícios como por exemplo uma maior produção. As algas são divididas em 2 grandes grupos: microalgas e macroalgas, sendo que este trabalho se focará nas últimas [6, 7].

Diversas tecnologias têm sido testadas/estudadas para a conversão de algas em biocombustíveis, como a Liquefacção Hidrotérmica (LHT). A LHT consiste num processo termoquímico no qual a biomassa é convertida, a altas temperaturas (250-380°C) e pressões e na presença de água, em bio-óleo e outros produtos. Este processo é altamente adequado a produção de biocombustíveis líquidos e outros compostos químicos a partir das algas, pois este processo produz um bio-óleo e outros produtos, não só a partir de lípidos, mas também hidratos de carbono e proteínas, podendo portanto ser utilizado em qualquer tipo de biomassa.

Este processo esta altamente dependente da composição da biomassa e dos parâmetros de operação como temperatura, tempo de reacção, razão biomassa/água, catalisadores, etc.

Um dos parâmetros que influencia os produtos produzidos na LHT, menos estudados é o tipo de gás de processo usado. A LHT é realizada em um ambiente pressurizado, livre de O<sub>2</sub>, na presença de um gás inerte, como o N<sub>2</sub>. Este trabalho tem como objectivo estudar os efeitos

que a utilização do H<sub>2</sub>/hidrogenação durante LHT tem sobre a produção e composição do bio-óleo e nos outros produtos.

### 1.1 - Cenário Energético Actual e Previsões futuras

Actualmente a energia faz da parte da base de todos os sectores económicos da nossa sociedade, sendo indispensável para a realização das actividades básicas no dia-a-dia, como transporte, entretenimento, aquecimento, etc. O rápido crescimento da população mundial associado ao crescimento económico, em especial nos países desenvolvidos, o que permitiu a melhoria das condições de vida, levou ao aumento do consumo de energia primária em cerca de 160% desde de 1970, de 104,5 milhões de barris de óleo equivalente por dia (Mboe/d) [1] para 276,0 Mboe/d em 2015 [2]. De acordo com a *Organization of the Petroleum Exporting Countries* (OPEC), nas projecções publicadas no *World Oil Outlook 2017* [2], prevê-se que esta tendência de aumento do consumo de energia primária se mantenha nos próximos anos (tabela 1.1), passando de 276,0 Mboe/d, em 2014, para os 371,6 Mboe/d, em 2040 [2]. Isto representa um aumento de 35% no consumo de energia primária, com os países não pertencentes a *Organization for Economic Cooperation and Development* (OECD) a liderarem esse aumento com 64%, entre os quais se destacam a China e a Índia, devido ao aumento da população e ao forte crescimento económico [2]. Nos países pertencentes a OECD o aumento será apenas 2% [2].

Tabela 1. 1 - Consumo de energia primária por região. Adaptado de [2].

	Consumo de energia primária (Mbep/d)				Fracção do consumo total (%)			
	2015	2020	2030	2040	2015	2020	2030	2040
OECD América	56,0	57,5	58,0	57,6	20,3	19,3	17,1	15,5
OECD Europa	35,7	36,9	36,2	35,3	12,9	12,4	10,7	9,5
OECD Ásia Oceânia	18,3	19,0	19,3	19,2	6,6	6,4	5,7	5,2
<b>OECD</b>	<b>110,0</b>	<b>113,5</b>	<b>113,6</b>	<b>112,0</b>	<b>39,9</b>	<b>38,0</b>	<b>33,5</b>	<b>30,1</b>
China	62,7	69,0	79,7	84,9	22,7	23,1	23,5	22,9
Índia	16,8	20,6	30,4	39,7	6,1	6,9	9,0	10,7
OPEC	19,8	21,5	26,9	31,3	7,2	7,2	7,9	8,4
Outros PeD	44,5	50,3	62,8	75,7	16,1	16,9	18,5	20,4
<b>PeD</b>	<b>143,8</b>	<b>161,5</b>	<b>199,9</b>	<b>231,7</b>	<b>52,1</b>	<b>54,2</b>	<b>58,9</b>	<b>62,4</b>
Rússia	13,9	14,3	15,6	16,5	5,0	4,8	4,6	4,4
Outros Eurásia	8,3	9,0	10,3	11,4	3,0	3,0	3,0	3,1
<b>Eurásia</b>	<b>22,2</b>	<b>23,3</b>	<b>25,9</b>	<b>27,8</b>	<b>8,0</b>	<b>7,8</b>	<b>7,6</b>	<b>7,5</b>
<b>Total mundial</b>	<b>276,0</b>	<b>298,2</b>	<b>339,4</b>	<b>371,6</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>

A maior parte do consumo energético, a nível mundial, tradicionalmente, tem sido satisfeito através da utilização de combustíveis de origem fóssil, nomeadamente, o carvão, o petróleo e o gás. Em 1970, estes representavam 87% da energia consumida, sendo que o petróleo era a fonte de energia dominante no mix energético, com uma parcela de 44% [2]. Actualmente os combustíveis fósseis continuam a satisfazer a grande maioria das necessidades de energia primária, apesar de uma ligeira diminuição da sua contribuição para no mix energético. Em 2015, estes representaram uma parcela de 81% no consumo de energia primária consumida [2]. O petróleo continua a ser a principal fonte, no entanto a sua parcela diminuiu para os 31%. O carvão foi a segunda maior fonte com 28%. O gás tem uma parcela de 22%. A

biomassa é a maior fonte energética não fóssil, tendo satisfeito uma fatia da procura energética primária de 10%, em 2015 [2].

Em 2040, a OPEC, nas suas projecções, espera que os combustíveis fósseis continuem a ser as fontes de energia dominantes, no entanto a sua contribuição no mix diminui um pouco, para 75%. Como se pode ver na tabela 1.2, o petróleo continua a ser a fonte dominante no mix energético no entanto a parcela diminui, passando dos 31%, em 2015, para os 27%. O carvão é esperado que veja a sua contribuição diminuir para 23%. A parcela do gás passa para os 25% no mix energético, aumentando a sua contribuição no mix energético em quase 4%. A contribuição no mix energético das restantes fontes aumenta, com excepção da biomassa que sofre uma ligeira diminuição.

Tabela 1. 2 – Previsão do mix energético entre 2015 e 2040. Outras renováveis incluem eólica, fotovoltaico, solar térmica e geotérmica. Adaptado de

	Fracção do consumo total (%)			
	2015	2020	2030	2040
Petróleo	31,3	30,9	28,8	27,1
Carvão	28,3	27,0	25,3	23,2
Gás	21,5	21,9	23,5	25,1
Nuclear	4,9	5,3	5,9	6,4
Hídrica	2,5	2,5	2,6	2,8
Biomassa	10,1	10,1	10,0	10,0
Outras renováveis	1,4	2,2	3,8	5,4
<b>Total</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>

Esta mudança progressiva no mix energético, do carvão e petróleo para o gás (que apesar de ser um combustível fóssil é bastante menos poluente que os outros dois) e fontes renováveis, ocorrerá devido as medidas que têm sido tomadas por diversos países e regiões, como por exemplo a *Corporate Average Fuel Economy* (CAFE) e a *Clean Power Act* nos EUA, a *Energy Efficiency Directive* e a *Renewable Energy Directive* na UE, a *Corporate Average Fuel Consumption standards* (CAFC) na Índia, a *Federal Sustainable Development Strategy* no Canadá e as políticas ambientais que tem sido introduzidas recentemente pela China, entre outras [2]. Estas medidas têm como objectivo uma utilização mais eficiente das diferentes fontes energéticas e a descarbonização do sector energético bem como o aumento da contribuição das fontes renováveis.

No entanto, apesar de a OPEC projectar a diminuição da contribuição no mix energético dos combustíveis fósseis, é esperado que o consumo de combustíveis fósseis aumente. Na figura 1.1, é possível verificar-se que o gás apresentará o maior aumento (cerca de 34 Mboe/d), seguido das outras renováveis, com 16,2 Mbep/d, do petróleo, com um aumento de 14,2 Mbep/d, nuclear, com 10,3 Mbep/d, biomassa com 9,3 Mbep/d, carvão, com 8,2 Mbep/d e por último, a hídrica com 3,5 Mbep/d [2].

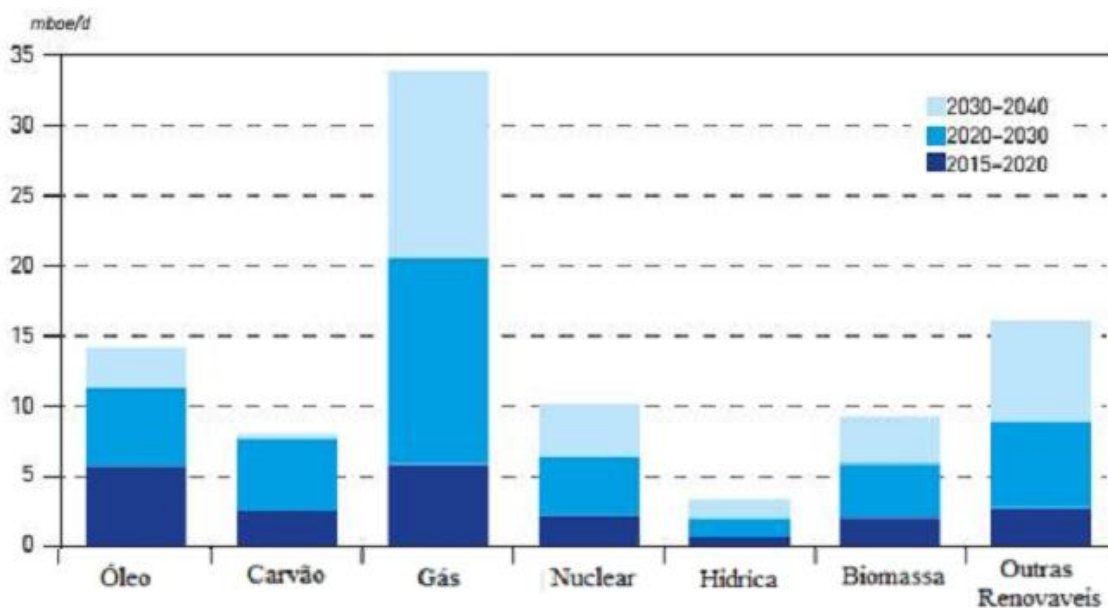


Figura 1. 1 - Crescimento na procura energética por fonte, entre 2015-2040. Outras renováveis incluem eólica, fotovoltaico, solar térmica e geotérmica. Adaptado de [2].

Isto é um cenário preocupante devido aos problemas associados ao consumo dos combustíveis fósseis. Estes são combustíveis não renováveis, isto significa que o consumo é superior ao ritmo a que são produzidos na natureza, o que torna-os num recurso limitado. De acordo com Shafiee e Topal, o esgotamento das reservas de petróleo, carvão e gás ocorrerá aproximadamente daqui a 35, 107 e 37 anos, respectivamente [8]. Outro problema dos combustíveis de origem fóssil está relacionado com a reduzida distribuição geográfica das reservas. Isto faz com que determinadas regiões que possuem poucas ou nenhuma reservas fósseis estejam dependentes daquelas que as possuem, pondo em risco a sua segurança energética. Os problemas relacionados com dívidas entre a Ucrânia e a empresa estatal russa Gazprom, que mais tarde se tornaram políticos entre a Rússia e a Ucrânia, tendo provocado o corte e escassez de gás na Europa de Leste, durante o inverno de 2008-2009 [9] e o aumento do preço do barril de petróleo depois do início da guerra do golfo em 1990, são demonstrações desse problema. Por último, a utilização destes combustíveis provoca a emissão de gases, como por exemplo  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NO}_x$ , etc. aumentando a concentração destes na atmosfera. Devido a isto, diversos problemas, que estão directamente ou indirectamente associados a emissão destes gases, tem surgido, como por exemplo o aumento da temperatura média combinada da superfície oceânica e terrestre, aumento da frequência e força de eventos climáticos adversos, a diminuição das calotas polares, aumento do nível do mar, acidificação do mar, problemas de saúde, etc. [10, 11]. As emissões de gases com efeito estufa resultantes do sector energético representam 68% das emissões totais de gases com efeito estufa de origem antropogénica, sendo que o  $\text{CO}_2$  representa 90% das emissões do sector energético. Os combustíveis de origem fóssil representam 99% das emissões de  $\text{CO}_2$  do sector energético [3].

## 1.2 - Sector dos transportes

O sector dos transportes é um dos principais consumidores de energia, tendo este representado uma fatia de 25% consumo total de energia, em 2012 [4]. De acordo com EIA e tal como acontece no consumo de energia total, prevê-se que neste sector, o consumo de energia

final aumento de 104 000 bilhões de BTU, em 2012, para os 155 000 bilhões de BTU em 2040 (figura 1.2), sendo que este aumento ocorrerá quase na totalidade nas regiões fora da OCDE. Este sector também é o principal consumidor de produtos petrolíferos, tendo este representado cerca de 57% do consumo total, em 2016, sendo que a procura da porção rodoviária representou 45% do consumo total [2]. Os produtos petrolíferos são de longe a principal fonte de energia no sector dos transportes. Estes (incluindo misturas de gasolina com etanol e gasóleo com biodiesel) representaram 96% do consumo de energia neste sector, em 2012 [4]. Em 2040, de acordo com as estimativas da EIA, o consumo de produtos petrolíferos (incluindo misturas de gasolina com etanol e gasóleo com biodiesel) representarão 88% do consumo, apesar do consumo destes aumentar [4].

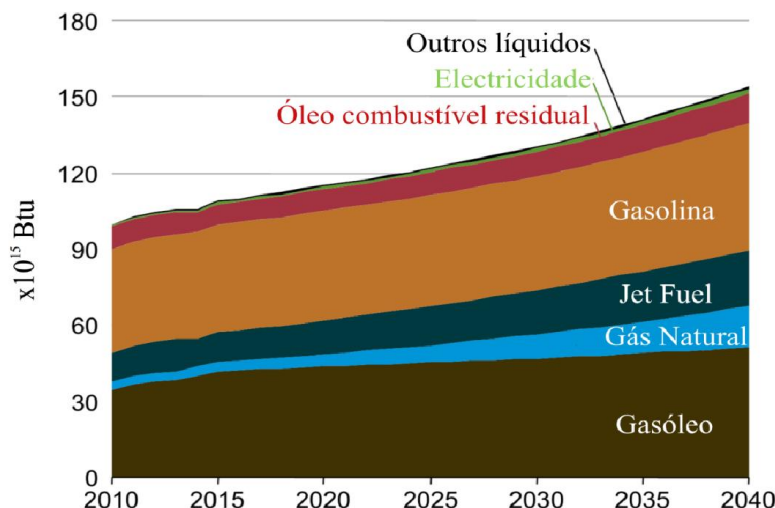


Figura 1. 2 - Consumo final de energia por fonte no sector dos transportes, 2010-2040. Outros líquidos incluem biocombustíveis, GPL, NGL, CTL. Gasolina inclui misturas com etanol e Gasóleo inclui misturas com biodiesel. Adaptado de [4].

O sector dos transportes representou 23% do total emissões de CO<sub>2</sub> relacionadas com o consumo de energia, sendo este só superado pelo sector de geração de electricidade e calor com 42% do total das emissões [3].

Tendo em conta a informação apresentada a substituição dos produtos petrolíferos por fontes renováveis e limpas no sector dos transportes poderá permitir uma grande redução no consumo de combustíveis fósseis (em especial o petróleo), e consequentemente diminuir as emissões de gases com efeito de estufa, em especial CO<sub>2</sub>, e aumentar a segurança energética.

#### 1.4 - Legislação e estratégia no sector dos transportes na UE

Tal como referido na secção 1.2, diversos países e regiões tem adoptado políticas, estratégias e leis de forma a reduzir ou eliminar os problemas associados ao consumo dos combustíveis fósseis. Uma das regiões que têm liderado a criação e adaptação dessas políticas é a EU.

No ano de 2003, a Directiva 2003/30/CE foi adoptada pelo Parlamento Europeu e o Conselho da UE. Esta directiva tinha como objectivo a promoção da utilização dos biocombustíveis e outras energias renováveis no sector dos transportes, em especial nos rodoviários. Esta directiva apresentava duas metas para todos os Estados-Membros. A primeira era a substituição de 2%, com base no teor energético de toda a gasolina e de todo o gasóleo utilizados nos transportes até ao dia 31 de Dezembro de 2005. A segunda meta era o aumento da

substituição para os 5,75% até 31 de Dezembro de 2010 [12]. Esta directiva foi transposta para a legislação portuguesa através do DL 62/2006 [13].

As metas de 2005 não foram cumpridas e em 2007, previa-se a partir daí um progresso substancial para a incorporação dos biocombustíveis no sector dos transportes, mas não o suficiente para se atingir as metas de 2010 [14].

Em 2009, foi publicada a Directiva 2009/28/CE, designada de *Renewable Energy Directive* ou RED, que substitui as Directivas 2001/77/CE e a 2003/30/CE. Esta directiva impõe como meta que 20% da energia total consumida na UE deve ser proveniente de fontes renováveis (variável de Estado-Membro para Estado-Membro) e uma meta mínima obrigatória de 10% de energia proveniente de fontes renováveis, no sector dos transportes, para todos os Estados-Membros, até 2020. Para além disso estabelece critérios de sustentabilidade que estas fontes têm de cumprir para poderem ser contabilizadas [5].

O DL 117/2010 transpõe os artigos 17º a 19º e os anexos III e V, referentes aos transportes, da Directiva 2009/28/CE para a legislação Portuguesa. Neste também estão descritas as metas e obrigações de incorporação de biocombustíveis, em teor energético, entre 2011-2020, apresentados na tabela 1.3, bem como os critérios de sustentabilidade. Entre 2015 e 2020 existe a obrigatoriedade da incorporação de 2,5%, em teor energético, de biocombustíveis (etanol) na gasolina [15].

Tabela 1. 3 - Metas de incorporação de biocombustíveis, em teor energético, no sector dos transportes entre os anos 2011-2020. Adaptado de [15].

2011-2012	2013-2014	2015-2016	2017-2018	2019-2020
5,0%	5,5%	7,5%	9,0%	10,0%

Em 2014, a UE começou as conversações para o período pós-2020. Estas conversações acabaram com a publicação/aprovação da Directiva 2018/2001, em Dezembro de 2018. Esta directiva, designada *Renewable Energy Directive II* ou RED II, impõe que pelo menos 32% da energia total consumida na UE deve ser proveniente de fontes renováveis, até 2030. Para o sector dos transportes, esta directiva impõe como meta obrigatória, que pelo menos 14% da energia final consumida, no sector dos transportes, seja energia renovável, até 2030 [16].

De acordo com a mesma directiva estas metas podem ser revistas em alta no caso de existir reduções substanciais de custos suplementares na produção de energia renovável, se necessário, para respeitar os compromissos internacionais da UE em matéria de descarbonização ou caso justificado por motivos de redução significativa do consumo de energia na EU.

Na quota mínima para o sector dos transportes, a contribuição dos biocombustíveis avançados e do biogás produzidos a partir de matérias-primas enumeradas no anexo IX, parte A (o que inclui algas cultivadas em terra, em lagoas naturais ou fotobioreatores), deve ser de pelo menos 0,2% em 2022, 1% em 2025 e de pelo menos 3,5% em 2030, da energia final consumida nos transportes.

Para além disto a quota do consumo de energia final no sector dos transportes dos biocombustíveis produzidos a partir de culturas alimentares para consumo humano ou animal, após 2020 não pode exceder em 1% a quota de 2020 desses mesmos combustíveis, para cada Estado-Membro, com um máximo de 7%. Além disso, a quota dos biocombustíveis resultantes de culturas com elevado risco de alterações indirectas do uso do solo não pode passar a quota de 2019. A partir de 2023 até ao final de 2030 esta quota deve diminuir gradualmente até 0%.



## 2 - Biocombustíveis

Nas últimas décadas devido ao aumento populacional, crescimento económico e melhoria das condições de vida, o consumo de energia tem aumentado sendo que este têm sido satisfeito em grande parte através da utilização de combustíveis de origem fóssil. Com o consumo destes combustíveis, sérios problemas e preocupações têm surgido, como a segurança energética, a diminuição das reservas e os impactos ambientais causados pela utilização dos combustíveis fósseis. No sentido de responder a essas preocupações e problemas têm sido desenvolvidas fontes de energia alternativas aos combustíveis fósseis, que sejam renovais e sustentáveis, como por exemplo solar fotovoltaica e térmica, hídrica, geotérmica, eólica, biomassa.

A biomassa, que é definida pelo DL 62/2006 como a “fracção biodegradável de produtos provenientes da agricultura (incluindo substancias vegetais e animais), da silvicultura e das industrias conexas, bem como a fracção biodegradável dos resíduos industriais e urbanos” [13], através da produção de biocombustíveis, definidos pelo DL 62/2006 como sendo um “combustível liquido ou gasoso para transportes produzido a partir de biomassa” [13], tem sido apresentada como uma das melhores formas de diminuir ou substituir a utilização de combustíveis fósseis, pois estes são miscíveis com produtos petrolíferos ou podem substituir estes sem que seja necessário grandes ou mesmo nenhuma (para o caso do biodiesel nos motores diesel) alterações nos motores actuais e também podem utilizar as infra-estruturas já existentes. Para além disso os processos de fermentação, transesterificação e digestão anaeróbia, utilizados para a produção de etanol, biodiesel e biogás, respectivamente, são processos bem conhecidos.

A utilização da biomassa como fonte de energia não é algo recente. Desde do surgimento dos seres humanos modernos que a biomassa, na forma de madeira, tem sido utilizada para aquecimento, cozinhar comida, iluminação, etc. Antes do século XIX, a nível mundial, a madeira era o combustível predominante para cozinhar alimentos e para aquecimento, e o óleo vegetal era o principal combustível usado na iluminação [17].

A ideia de utilizar biocombustíveis também não é recente. No início de 1826, muito antes do início da produção comercial da gasolina, em 1913, o inventor Samuel Morey criou um motor de combustão utilizado num barco, cujo combustível era uma mistura de etanol e terebentina. O engenheiro alemão Nicolaus August Otto, em 1860, desenvolveu outro motor de combustão que utilizava etanol como combustível. Mais tarde Henry Ford fabricou tractores que utilizavam etanol [17].

O biodiesel surgiu nos anos 30 do século XX, sendo a primeira descrição para a produção de biodiesel feita pela patente de George Chavanne, em 1937, onde é apresentada o método de transesterificação. No entanto a ideia de utilizar, óleos vegetais e gorduras como forma de energia e nos transportes surgiu antes. Estes eram utilizados como combustível nas lâmpadas antes da invenção das lâmpadas a gás e lâmpada eléctrica no final do século XVIII. Em 1893, quando o engenheiro alemão Rudolf Diesel criou o motor diesel, ele pretendia que óleo vegetal puro fosse utilizado em máquinas agrícolas em zonas remotas do mundo. Ele testou de forma extensiva diversos óleos vegetais como combustível, acreditando que os agricultores podiam beneficiar através da produção dos seus próprios combustíveis. Em 1900, a empresa Otto, na feira mundial de Paris, apresentou um motor diesel que usava como combustível óleo de amendoim [17]. Os óleos vegetais foram usados até aos anos 20 do século XX nos motores diesel, sendo depois substituídos por um resíduo do petróleo, actualmente conhecido como gasóleo [18].

Devido a diversas razões, como por exemplo o menor preço dos combustíveis fósseis e a taxa sobre o álcool nos EUA introduzida nos anos 60 do século XIX, os biocombustíveis não vingaram, sendo que estes só foram utilizados em alturas de escassez, como por exemplo durante a II Guerra Mundial onde os Aliados e os Alemães utilizavam biocombustíveis nas suas máquinas [17, 18]. Durante este tempo na Alemanha Nazi os veículos utilizavam como combustível diversas misturas, como por exemplo Reichskraftsprit que era uma mistura de gasolina com álcool fermentado a partir de batatas. No Reino Unido, etanol produzido a partir de cereais pela Distillers Company LTd. [18].

No entanto, devido às crises petrolíferas de 1973 e 1978, onde a OPEC reduziu a oferta e aumentou os preços [18], bem como mais recentemente devido aos problemas associados ao consumo dos combustíveis fósseis explicados na secção 1.2 os biocombustíveis voltaram a surgir como uma possível alternativa.

## 2.1 – Produção e consumo de Biocombustíveis

A produção de biocombustíveis tem aumentado a nível mundial, como se pode observar na figura 2.1, atingido 82,306 Mtep em 2016, tendo-se verificado um aumento de 2,6% em relação a 2015. Nesta figura verifica-se que entre os anos de 2006 a 2016, a produção de biocombustíveis líquidos quase triplicou. O continente americano é de longe o maior produtor mundial de biocombustíveis líquidos produzindo 72,2% do total. Só os Estados Unidos da América e o Brasil representaram 66% da produção total, tornando-os, por grande margem os maiores produtores. O biocombustível líquido mais produzido a nível mundial é o etanol. A UE representa apenas 16,5% da produção mundial de biocombustíveis [19].

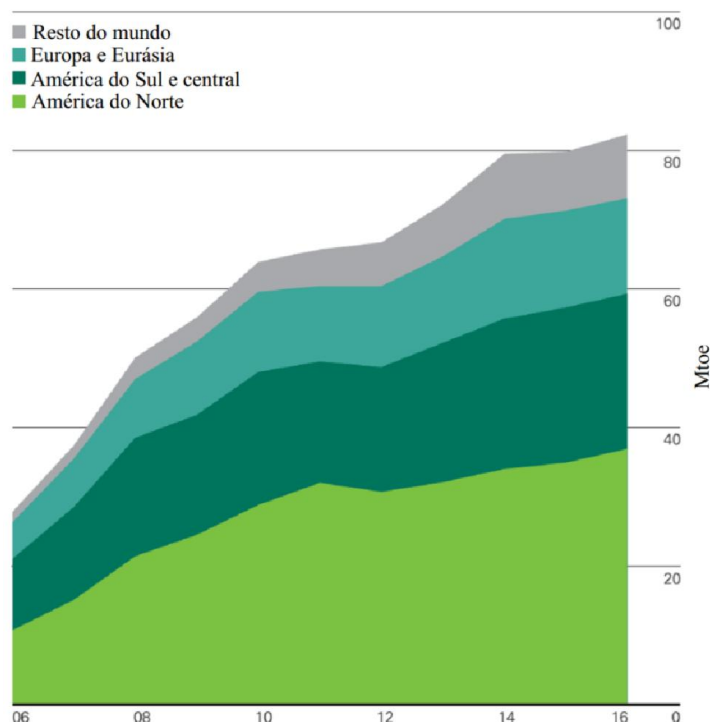


Figura 2. 1- Produção mundial de biocombustíveis entre 2006-2016. Adaptado de [19].

Como se pode ver na figura 2.2 a produção e consumo na UE também tem aumentado de forma considerável. Em 1990 a produção e consumo eram quase nulos e em 2015 a produção era 13,660 Mtep e o consumo 14,030 Mtep. O principal biocombustível produzido e consumido

é o biodiesel. Estes perfizeram uma quota de 4,2% no consumo final de energia no sector dos transportes [20].

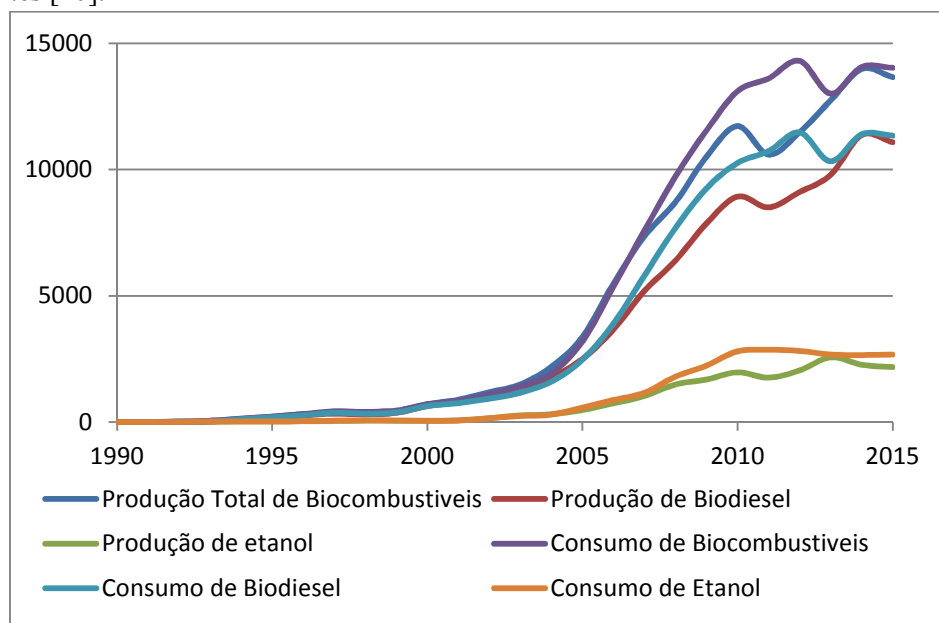


Figura 2. 2- Produção e consumo de biocombustíveis na UE entre 1990 e 2015. Adaptado de [20].

## 2.2 – Gerações de biocombustíveis

Os biocombustíveis são normalmente categorizados em gerações de acordo com a origem da biomassa usada. A primeira geração de biocombustíveis utiliza matéria-prima comestível (colheitas agrícolas) que possuam quantidades consideráveis de açúcar, amido, grãos, sementes e óleos (cana-de-açúcar, milho, beterraba sacarina, girassol, cevada, trigo, colza, óleo de palma, soja, gorduras animais, batata, entre outros) [6]. Esta geração de biocombustíveis têm criado um grande debate na comunidade científica devido a produção destes utilizar como matéria-prima culturas alimentares afectando a segurança global, os mercados e o preço da alimentação (*food vs. fuel*). Para além disso a competição pela utilização de terrenos aráveis e água, as incertezas nas reduções de gases de efeito de estufa e alterações nos ecossistemas causados pela alteração do uso de terrenos e a disponibilidade de terrenos, são também grandes preocupações da comunidade científica [6, 7]. Isto torna estes biocombustíveis inadequados, ineficientes e insustentáveis, em especial tendo em conta que o consumo dos biocombustíveis deverá aumentar [6].

A segunda geração de biocombustíveis é produzida a partir, em grande parte, de matéria lenhocelulósica derivada de culturas não comestíveis, matéria florestal, resíduos agrícolas e resíduos orgânicos industriais. Esta perfaz a maioria da biomassa abundante, não comestível e barata disponível [6, 7]. Estes biocombustíveis trazem diversas vantagens em relação aos biocombustíveis de primeira geração, como normalmente maiores rendimentos, não competem com indústria alimentar e as culturas podem ser feitas em terrenos de menor qualidade. No entanto, esta geração, bem como a primeira, são inadequadas para satisfazer as necessidades energéticas devido aos problemas associados com a alteração de uso dos terrenos (emissões de gases de efeito de estufa e alterações nos ecossistemas), competição por água. Adicionalmente, uma grande desvantagem dos biocombustíveis de segunda geração é a falta de tecnologias eficientes para a sua aplicação comercial [6].

Os biocombustíveis de terceira geração utilizam como matéria-prima algas. Estas tem recebido recentemente muita atenção como um recurso para a produção de biocombustíveis e/ou bioquímicos. É esperado que a geração de biocombustíveis produzidos a partir das algas possa suprir os maiores problemas associados com a produção dos biocombustíveis de primeira e segunda geração [6]. O trabalho realizado nesta tese é restringido a esta geração.

Existe ainda uma quarta geração baseada em organismos microscópicos, como micróbios, fungos, leveduras, microalgas e cianobactérias, que são geneticamente modificados para a produção de combustível a partir da conversão de CO<sub>2</sub> ou que têm a suas capacidades de armazenamento de óleo, alteradas [6].

Os biocombustíveis são também classificados consoante a tecnologia de conversão usada na sua produção. Estes são divididos em convencionais (ou primeira geração) e avançados (ou segunda geração) [21].

Os biocombustíveis convencionais são os biocombustíveis que se encontram disponíveis comercialmente e cuja tecnologia de conversão atingiu um grande nível de maturidade. Nestes estão incluídas os biocombustíveis produzidos através de transesterificação, a fermentação e a digestão anaeróbia. Os biocombustíveis avançados (ou segunda geração) são produzidos a partir de tecnologias de conversão não são maduras e não se encontram amplamente disponíveis no mercado. Nestes estão incluídos, por exemplo, hidrotratamento/hidrogenação de óleos vegetais, gasificação, processo Fischer-Tropsch, pirólise, LHT (que é o processo utilizado neste trabalho), entre outros.

### 3 – Algas

As algas são seres aquáticos que são encontrados em ambientes marinhos e de água doce, e que possuem uma grande importância nestes ecossistemas aquáticos como produtores primários, produzindo a partir de substâncias inorgânicas e fotossíntese, oxigénio e compostos orgânicos que podem servir como alimento para outros seres vivos.

As algas dividem-se em dois grandes grupos de seres: microalgas e macroalgas. As microalgas são seres unicelulares e as macroalgas são seres multicelulares. É nestas últimas que este trabalho se concentrara.

Esta biomassa tem sido considerada recentemente como um recurso de grande potencial para a produção de químicos e biocombustíveis, podendo resolver muitos dos problemas relacionados com os biocombustíveis de 1<sup>a</sup> e 2<sup>a</sup> geração.

#### 3.1 – Macroalgas

As macroalgas são seres multicelulares, autotróficos que podem ser encontrados em ambientes marinhos e de água doce. São relativamente grandes, podendo atingir os 60 m de comprimento e pertencem ao domínio *eukariota* e aos reinos *plantae* no caso das algas verdes e vermelhas e ao reino *chromista* no caso das algas castanhas [6, 22].

Estes são seres bastante diferentes da biomassa terrestre. As macroalgas não têm raiz e folhas, em vez disso possuem um talo e lâminas (parecidas com folhas). Possuem um pé designado de rizóide que permite a fixação da macroalga a uma superfície, como uma rocha ou outra macroalga, uma haptera que consiste numa extensão do rizóide, sendo este parecido com um dedo. Para além disso podem possuir um estipe, que liga o rizóide ao resto da alga, e nas lâminas ou entre as lâminas e o estipe pode existir vesículas com ar no seu interior ou órgãos que ajudam na flutuação [6, 22].

Para além das diferenças físicas, a composição química das macroalgas também é significativamente diferente quando comparada com as plantas terrestres. As macroalgas possuem um menor conteúdo de carbono, hidrogénio, e oxigénio e maior conteúdo de azoto e enxofre que a biomassa terrestre [23]. Possuem geralmente um conteúdo mais elevado de cinzas e uma menor quantidade de matéria volátil que as plantas terrestres [6, 23]. Isto ocorre devido a diferente estrutura orgânica, composição e ao metabolismo mais rápido das macroalgas que faz com que estas absorvam mais nutrientes durante os períodos de crescimento [6]. Além disso as macroalgas possuem uma maior quantidade de halogénios e metais, e também possuem constituintes únicos que não são encontrados na biomassa terrestre ou nas microalgas, como por exemplo, carrageninas, manitol, agar, laminarinas, mananos, ulvanos, fucoidanos, e alginas [23].

As macroalgas possuem um teor de água entre 70 a 90% e cerca de 10 a 50% (b.s.) de teor de minerais, como por exemplo metais alcalinos [23, 24, 25]. A quantidade de lenhina que possuem é muito baixa ou mesmo nula, pois estas não necessitam de rigidez, ao contrário das plantas terrestres, tornando assim as paredes celulares das macroalgas estruturalmente flexíveis [23, 24, 26]. Contêm uma baixa quantidade de lípidos (1-5% b.s.) e proteínas (7-15% b.s.) e uma abundante quantidade de hidratos de carbono (25-60% b.s.) [24, 25]. Os componentes da parede celular são a maior fonte de hidratos de carbono nas macroalgas [26].

As macroalgas são normalmente agrupadas em 3 diferentes grupos, cuja principal diferença entre estes grupos está na pigmentação apresentada pelas macroalgas, sendo esta afectada principalmente pela luz [25]. As macroalgas verdes pertencem a filo *Chlorophyta* e a sua pigmentação é semelhante as plantas terrestres (clorofila a, b e carotenóides) e existem cerca de 4500 espécies de macroalgas verde, incluindo 3050 espécies de água doce, que pertencem as classes *Trebouxiophyceae* e *Chlorophyceae*, e 1500 espécies marinhas que se dividem nas classes *Bryopsidophyceae*, *Dasycladophyceae*, *Siphonocladophyceae* e *Ulvophyceae* [22, 24]. Estas macroalgas possuem na sua composição principalmente mananos, ulvanos, amido e celulose [25]. Macroalgas vermelhas pertencem ao filo *Rhodophila* e os seus pigmentos fotossintéticos são clorofila a e ficobilinas (R-ficocianina e R-ficoeritrina) e carotenóides, na sua maioria beta-carotenóide, luteína e zeaxantina [22]. Estas dividem-se em duas subclasses: *Florideophycidae* e *Bangiophycidae*. Existem cerca de 4000 a 6000 espécies de macroalgas vermelhas [24]. Estas macroalgas são compostas, maioritariamente, por agar (até 75% b.s.) e carrageninas (até 52% b.s.) [25]. Por último, as macroalgas castanhas estão incluídas na filo *ochrophyta* (ou *heterokontophyta*), classe *Phaeophyceae* e os seus pigmentos incluem a clorofila a e c, como carotenóides, principalmente fucoxantina [22]. Existem cerca de 1500 a 2000 espécies de macroalgas castanhas [24]. Os principais polissacarídeos que constituem este grupo de macroalgas são alginas, laminarinas, fuicodanos, celulose e manitol [25].

As condições do habitat (luz, temperatura, salinidade, nutrientes, poluição e até as correntes) afectam a composição, o ritmo de crescimento e a pigmentação das macroalga [25]. As macroalgas verdes crescem em todo o tipo de ambientes aquáticos, enquanto as castanhas crescem normalmente em ambientes aquáticos temperados a frios ou muito frios. As macroalgas vermelhas crescem principalmente em zonas intertropicais [26].

### 3.2 - Produção de macroalgas

A produção de macroalgas atingiu 15,8 Mt, e um valor de mercado de 4143 M\$, em 2010 [23].

Quase toda a produção de macroalgas (95%) resulta de actividades de cultivo e apenas 6% é proveniente de reservas naturais. Aproximadamente 93% das macroalgas cultivadas

pertencem à genera: *Porphyra*, *Undaria*, *Laminaria*, e *Gracilaria* [23]. Os maiores produtores mundiais de macroalgas encontram-se no este e sudoeste asiáticos. Em 2008, os principais produtores foram a China (62,8%), Indonésia (13,7%), Filipinas (10,6%), Republica da Coreia (5,9%), Japão (2,9%) e a Republica Popular Democrática da Coreia (2,8%) [23].

O cultivo das macroalgas pode ser feito *inshore*, junto a costa ou *offshore*. A produção *inshore* é feita em lagoas, sendo usada para mercados especializados e esta produção esta normalmente integrada com a produção de outros produtos aquáticos. As principais vantagens são uma gerência das plantas mais facilitada, a aplicação de nutrientes pode ser prontamente feita, problemas associados as culturas no mar, como fenómenos meteorológicos, ondas, etc não afectam estas culturas e estas podem estar localizadas nas proximidades dos locais onde ocorrerá a conversão/utilização das macroalgas. No entanto este método tem um elevado custo de produção. A produção junto a costa normalmente é feita em baixa profundidade, o que permite que as macroalgas sejam ligadas ao fundo e também proporciona um ambiente protegido para operações de aquacultura. As principais vantagens são o baixo custo, fácil acessibilidade durante a maré baixa, fácil de gerir e construção simples [23]. A produção em *offshore* requer que as estruturas de crescimento estejam ancoradas ao fundo do oceano ou que as linhas flutuadoras tenham dispositivos de posicionamento. Este sistema que utiliza sistema de posicionamento nas linhas flutuadoras é adequada para áreas protegidas com correntes fracas ou para zonas muito profundas em que a fixação ao fundo é muito difícil [23]. As macroalgas que flutuam na superfície do oceano, como por exemplo a *Sargassum*, são as espécies mais adequadas a ser cultivadas nas “quintas” *offshore*. Estas permitiriam a redução dos custos relacionados com a construção de estruturas complicadas, plantação e colheita das macroalgas. Cultivação nas proximidades da superfície permite um ritmo mais rápido, mas também tornaria as macroalgas mais sujeitas a possíveis danos e degradações provocadas por fenómenos meteorológicos, ondas e barcos. A culturação em *offshore* no geral possui custos muito elevados que aumentam com o aumento da distância à costa. Uma sugestão para reduzir os custos é a partilha de infra-estruturas com parques eólicos ou outras actividades *offshore* [23, 27].

A colheita das macroalgas pode ser feita de forma manual e mecânica. A colheita manual é a mais utilizada globalmente, e utiliza instrumentos como foices, forquilha, e redes. Estes instrumentos são usados para a colheita de macroalgas cultivadas e naturais [23].

### 3.4 - Aplicação das Macroalgas

Além da grande importância que as macroalgas possuem nos ecossistemas, estes seres vivos também têm tido uma grande importância para a Humanidade. Estes seres tem sido utilizados de diversas formas e possuem diversos potenciais usos.

As macroalgas têm sido usadas na alimentação humana á diversos séculos, em especial nos países Asiáticos. Como exemplo disto temos o *nori*, *wakame* e *kombu* que são principalmente consumidos no Japão, Coreia e China [6]. Para além da alimentação, as macroalgas tem sido usadas para a produção de bebidas alcoólicas. Por exemplo, no Japão, existe uma forte bebida alcoólica designada de *Shochu*, que é destilada a partir de vários ingredientes. Eles utilizam extracto de *Kombu* para dar sabor a esta bebida. No País de Gales, a destilaria Dà Mhile, em 2014, lançou um gin produzido a partir de algas da costa de Newquay [28].

Para além da alimentação humana as macroalgas também têm sido usadas na alimentação de gado/pecuária. A utilização das macroalgas como alimento para animais também

pode trazer benefícios ambientais, pois foi demonstrado *in vitro* que a utilização de macroalgas na alimentação de gado (em especial ruminantes) pode diminuir as emissões de CH<sub>4</sub> [29, 30].

Na agricultura, as macroalgas têm sido usadas como biofertilizantes, pois estas possuem grandes quantidades de substâncias que melhoram o desenvolvimento da planta, do fruto, das sementes, do sistema de raízes, a absorção de nutrientes e melhoram a defesa contra pestes e doenças, bem como a tolerância contra a seca e o sal. As macroalgas também melhoram a qualidade dos solos, pois aumentam o teor de humidade e promovem o crescimento e boa saúde de micróbios no solo [28].

Em algumas partes da Europa as macroalgas e outras plantas marinhas também foram usadas como material de construção de casas. Por exemplo nas ilhas de Læsø, na Dinamarca, *Zostera marina* era usada como material para a construção de telhados. Os residentes de Læsø também usavam-na como enchimento para sofás e cadeiras [28].

As macroalgas também podem ser usadas para a produção de papel. As macroalgas verdes contêm quantidades de celulose na mesma ordem de magnitude que a madeira, sendo este o ingrediente para a produção de papel. As endofibras que constituem as macroalgas, têm também sido investigadas como material para o fabrico de papel. [28].

Durante o século XVII e XVIII, as macroalgas eram queimadas e as cinzas eram usadas como fonte de compostos alcalinos, como Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, que eram usados na produção de vidro [28].

As macroalgas têm também sido usadas para produção/extracção de compostos químicos, como o agar, carrageninas, alginas, ulvanos, fuicodanos, laminarinas e pigmentos. Estes têm sido utilizados nas indústrias alimentar, cosmética, farmacêutica, têxtil, etc, podendo ser usados como por exemplo agentes gelificantes, estabilizadores, espessantes na produção de diversas comidas, como colorização de têxteis, etc. Também estes químicos apresentam outras propriedades que poderão ser interessantes, como por exemplo, propriedades antioxidantes, anticoagulantes, anti-inflamatórias, anticancerígenas, etc., para indústria farmacêutica [22].

Por último, como as macroalgas são um tipo de algas estas têm sido consideradas como uma das matéria-prima de 3ª geração de biocombustíveis, podendo resolver/evitar muitos dos problemas associados as gerações anteriores, em especial a disputa com a indústria alimentar (*food vs fuel*), disputa por recursos como água e terrenos, e obter uma maior produção. A produção de biocombustíveis a partir de macroalgas é possível ser feita através de uma grande variedade de processos, sendo que a selecção do biocombustível a ser produzido, bem como o processo a ser utilizado, esta dependente de diversos factores, como por exemplo o tipo e quantidade biomassa, outros produtos que se deseja produzir e a viabilidade económica.

### 3.5 - Benefícios e Problemas da produção de macroalgas

As algas têm sido consideradas como a matéria-prima dos combustíveis de 3ª geração. A utilização/produção das macroalgas, para a produção de energia renovável e outros produtos, apresenta diversos benefícios.

As macroalgas apresentam um ritmo de crescimento mais rápido que as culturas terrestres, produzindo uma maior quantidade de biomassa. Por exemplo, a produção de macroalgas castanhas não cultivadas em média é de 3,3 a 11,3 kg/m<sup>2</sup> (b.s.) por ano e para as cultivadas 13,1 kg/m<sup>2</sup> (b.s.), num período de 7 meses, enquanto a cana-de-açúcar (uma das plantas mais produtivas) produz entre 6,1 a 9,5 kg/m<sup>2</sup> por ano [31]. Esta maior produção por parte das macroalgas em relação a culturas terrestres é o resultado da maior eficiência

fotossintética que as macroalgas apresentam (6-8%) em relação as plantas terrestres (1,8-2,2%) [23, 24].

Esta grande produção de biomassa e eficiência fotossintética por parte das macroalgas fazem com que estas capturem quantidades significativas de CO<sub>2</sub> e produzam O<sub>2</sub> [23, 26, 27].

Como as macroalgas produzem uma maior quantidade de biomassa que as plantas terrestres estas têm potencial para produzir uma maior quantidade de biocombustível. De referir que esta afirmação esta dependente do biocombustível produzido, como é exemplo disso, o biodiesel que é produzido a partir de triglicéridos/lípidos, e que as macroalgas geralmente possuem quantidades muito baixas.

As macroalgas podem ser produzidas sem a adição de nutrientes, pesticidas e sem utilizar terras aráveis e não compete com a indústria alimentar (*food vs fuel*). As macroalgas melhoram a qualidade da água, não só através da remoção do CO<sub>2</sub> e produção de O<sub>2</sub>, mas também através da remoção de azoto, fosforo, metais pesados, etc, podendo estas ser usadas para a biorremediação de águas fluviais ou águas eutrofizadas, limpeza de nutrientes em produções de peixes, etc [23, 27].

Quando plantadas no mar podem servir como o último lugar onde o fosfato (recurso escasso) pode ser capturado/recuperado antes que este seja “perdido” em zonas profundas do oceano [27].

Devido ao baixo conteúdo de lenhina, a utilização das macroalgas, num conceito de biorrefinaria, permite com que não seja necessário a remoção desta e de compostos inibidores originados a partir da lenhina [24]. Esta característica também faz com que as macroalgas sejam apropriadas para a produção de biogás através de digestão anaeróbica [23].

Em termos socioeconómicos, a produção de macroalgas é uma fonte de emprego e de alimento para diversas comunidades costeiras [23, 27].

Apesar dos benefícios a utilização desta biomassa também pode apresentar alguns problemas.

Tal como referido anteriormente, estas podem servir como biorremediação de águas eutrofizadas. No entanto, se a cultivação nestas águas não for controlada poderá ocorrer um *bloom*, o que pode provocar outros problemas como distúrbios no ecossistema, redução da biodiversidade e hipoxia [6, 27]. A utilização de fertilizantes e nutrientes para o cultivo destas pode provocar a eutrofização das águas e os problemas inerentes a eutrofização e acidificação [6].

Adicionalmente a cultivação de macroalgas pode modificar a biodiversidade de um local através da competição entre espécies invasoras e as espécies indígenas. Mesmo quando espécies indígenas são usadas, o cultivo massivo dessa biomassa pode originar o surgimento de mutações, que podem estar melhor adaptas ao ambiente em que se encontram, que a população original provocando alterações na biodiversidade [27].

A colheita de reservas naturais deve utilizar maquinaria e instrumentos que deixem órgãos vegetativos que permitam as macroalgas brotar de novo, bem como a quantidade colhida deve ser controlada, pois pode provocar a escassez ou completa depleção dessas reservas, tal como tem acontecido na França, onde sobreexploração e o aumento da temperatura das águas têm levado a depleção da macroalga *Laminaria digitata* [23]. Como referido anteriormente, as macroalgas proporcionam um ambiente único para outros organismos, no entanto a colheita, em especial descontrolada, pode tornar-se um problema devido a destruição destes ambientes [27].

Finalmente o custo de produção das macroalgas é muito elevado, no entanto é esperado que os custos diminuam com melhoramentos na eficiência e com aumento de escala do mercado [23].



## 4 - Liquefacção Hidrotérmica (LHT)

A LHT é um tipo de processo termoquímico no qual a biomassa é convertida fisicamente e quimicamente, a altas temperaturas e pressões, na presença de água, e em um ambiente sem O<sub>2</sub>, pressurizado com um gás, normalmente inerte, como N<sub>2</sub>, em bio-óleo, resíduo sólido, compostos solúveis em água, designados fase aquosa, e gases [32, 33, 34].

A água é o solvente usado na LHT, devidas as vantagens que apresenta. É uma substância segura em termos ecológicos e que se encontra espalhada por todo o lado na natureza, é barata, não tóxica, não inflamável, facilita a separação posterior do bio-óleo e da fase aquosa devido as diferentes polaridades, e desempenha um papel importante na LHT, podendo actuar como um catalisador e reagente [32]. A LHT é realizada, normalmente, em condições subcríticas ou próximas do ponto crítico da água, ou seja, temperaturas abaixo dos 374°C e uma pressão superior a pressão de vaporização (na literatura a LHT é realizada entre 250-380°C e os 7-30 MPa) de forma a manter a água no estado líquido (figura 4.1) [32, 34, 35, 36]. As propriedades da água alteram-se drasticamente, com aumento de temperatura (sempre a pressões superiores a pressão de vaporização) até ao ponto crítico. A constante dielétrica da água á temperatura ambiente (25°C) é de 78,85 [37], que a torna numa molécula polar. Com o aumento temperatura a constante dielétrica diminui bastante (13,96 a 350°C [37]). Isto faz com que esta se torne apolar, e consequentemente permite que compostos orgânicos, normalmente hidrofóbicos em condições ambientes (como os lípidos), possam ser solúveis/miscíveis em água [39-42]. O produto iónico, quando a temperatura aumenta, passa de 10<sup>-14</sup> mol<sup>2</sup>/kg<sup>2</sup>, á temperatura ambiente, para 10<sup>-11</sup> mol<sup>2</sup>/kg<sup>2</sup> a cerca de 350°C. Acima do ponto crítico o produto iónico diminui drasticamente [35]. Nos intervalos em que esta propriedade é mais alta, a água mostra uma grande intensificação nas reacções iónicas acido-base, como a hidrólise, devido a grande concentração de iões H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup>. Acima do ponto crítico da água, com diminuição do produto iónico, as reacções iónicas deixam de dominar e as reacções de radicais passam a ser as dominantes [39-42]. Estas reacções de radicais livres são reacções indesejáveis pois podem levar a diminuição do bio-óleo e ao aumento da formação de resíduo sólido, através de re-polimerização ou ciclização, e a formação de moléculas mais leves e voláteis que posteriormente formam gases, através de reacções de decomposição [33, 36]. A densidade da água diminui ligeiramente numa fase inicial com o aumento da temperatura. Com o aproximar da temperatura do ponto crítico esta diminuição da densidade torna-se mais prevalente. A elevada densidade da água em condições subcríticas promove reacções iónicas e a baixa densidade da água promove as reacções de radicais livres. A viscosidade da água diminui também com o aumento da água, o que leva a um maior coeficiente de difusão e transferência de massa [33].

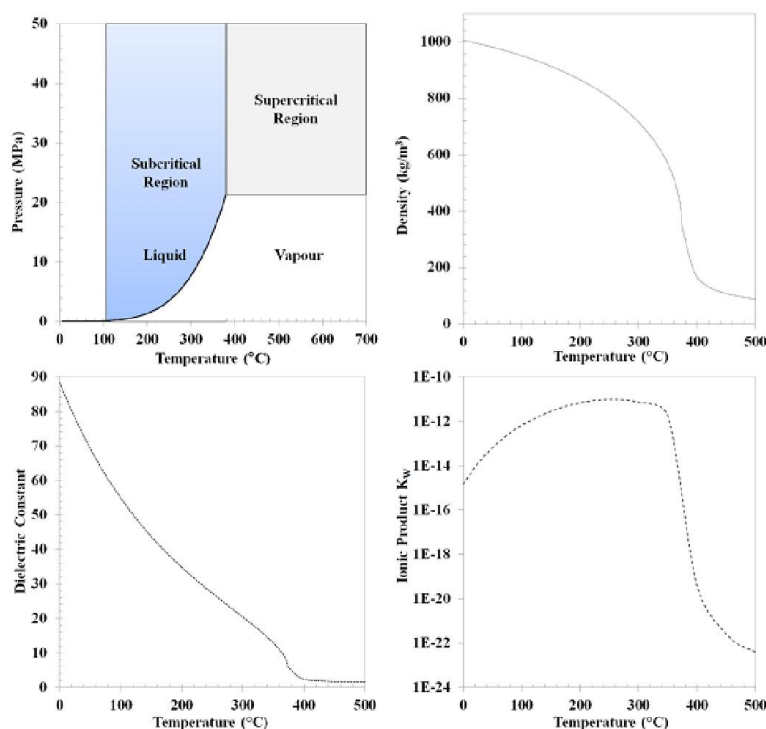


Figura 4. 1- Propriedades da água a diferentes temperaturas e a uma pressão de 25 MPa (a – diagrama de fase da água, b – variação da densidade, c – variação da constante dielectrica, d –variação do produto iónico). Adaptado de [38].

A LHT é altamente adequada para a produção de biocombustíveis a partir da biomassa, especialmente algas. Ao contrário dos processos convencionais de transesterificação e fermentação a LHT, consegue converter todos os compostos orgânicos da biomassa em combustível e outros químicos, e não só os lípidos ou açúcares, fazendo com que seja possível usar diferentes tipos de biomassa e não só biomassa rica nesses compostos (apesar de a quantidade e composição do bio-óleo produzido depender da composição e distribuição quantitativa dos compostos da biomassa) [34, 39]. A pirólise também possui esta característica, no entanto esta só pode usar biomassa seca aumentando os gastos energéticos com a vaporização da água, o que é um grande constrangimento ao uso da pirólise na produção de biocombustíveis a partir de algas, pois estas possuem elevadas quantidades de humidade [36]. Para além disso os bio-óleos produzidos a partir da pirólise, quando comparados com os produzidos com a liquefacção hidrotérmica possuem, normalmente, uma maior quantidade O, para além de um menor PCS [32, 35].

Este processo pode ser integrado num esquema de biorrefinaria ou integrado num processo industrial aumentando a valorização económica das algas e do processo. O bio-óleo para além de biocombustíveis, poderá ser utilizado para produção de químicos, resinas, asfalto, etc [40]. A fase aquosa pode por exemplo ser utilizada na produção biogás através de digestão anaeróbia, produção de gás rico em hidrogénio através de gasificação em condições supercríticas, produção de químicos ou utilizada como meio para a produção de algas [32, 33, 36]. O resíduo pode ser utilizado como fertilizante na agricultura ou produção de algas [36]. O gás produzido, que na sua grande maioria é constituído por CO<sub>2</sub> pode ser utilizado também para produção de algas [32, 36]. Além disso, devido á característica da LHT não estar limitada pelo tipo de biomassa que pode ser usada a LHT pode ser integrada num sistema de bioremediação, em que algas são usadas para o tratamento de águas residuais e em seguida são transformadas por LHT em biocombustíveis e outros produtos, integrada na industria de extracção de químicos

de algas, na qual é feita, normalmente, a extracção de um único produto sendo o resto da alga desperdiçada [41], e/ou juntar a diferentes biomassas, permitindo assim rentabilizar-se os desperdícios/resíduos de outras indústrias, que precisam ser eliminados, como por exemplo algas resultantes da biorremediação e o estrume que resulta da produção de gado [42, 43]. Para além disto, através de um esquema de LHT sequencial este processo poderá permitir numa fase inicial, a baixas temperaturas, a extracção de certos compostos químicos e numa segunda fase, após a extracção destes e já as temperaturas ideais de LHT, a produção de combustíveis (a que ter em atenção que a quantidade e composição do bio-óleo poderá ser diferente) [44].

A utilização da LHT como forma de produzir bio-óleo a partir da biomassa remonta á década de 20 do século passado [45]. A partir da década de 70 do sec. XX devidas crises petrolíferas dessa década, a LHT começou a ser intensamente investigada, sob a denominação de liquefacção directa da biomassa. O início da investigação da LHT utilizando como matéria-prima algas, no entanto começou mais tarde, tendo o primeiro trabalho sido publicado em 1994 por Dote et al. Nos anos seguintes, diversos académicos japoneses estudaram este processo utilizando algas, tornando o Japão um dos países pioneiros na investigação deste campo. No entanto em 2005 interromperam as investigações. A partir de 2009-2010, devido ao alto preço do petróleo, diversos estudos têm sido publicados e diversos institutos internacionais como a Universidade de Michigan, Universidade estadual do Novo México, Universidade de Illinois, e a Universidade de Aalborg tem sido atraídas para este campo de investigação [32, 34]. Tian et al. [32] divide a investigação da LHT de algas em três períodos: período pioneiro (1994-1999), período de estagnação (2000-2008), e período de renascença (2009-presente).

#### 4.1 - Bio-óleo

Os bio-óleos produzidos a partir da LHT possuem uma coloração geralmente castanha escura e um odor a fumo, são semi-líquidos e possuem uma viscosidade que é 10 a 10000 vezes mais alta que a do gasóleo e biodiesel [46, 47].

Estes bio-óleos são uma mistura complexa de diversas centenas de compostos orgânicos, nomeadamente, hidrocarbonetos (como alcanos, alcenos, compostos aromáticos, etc) compostos azotados (como indoles, amidas, etc) e compostos oxigenados (como o fenois, cetonas, álcoois, ácidos gordos, aldeídos, etc) [40, 48].

Comparando com o petróleo, os bio-óleos possuem as seguintes características indesejáveis para a aplicação em combustíveis: maior quantidade de humidade e Oxigénio, e consequentemente um PCS mais baixo, maiores quantidades de N, maior viscosidade, maior instabilidade térmica e química, e maior corrosividade [47].

Estas propriedades indesejáveis do bio-óleo estão relacionadas com alguns dos compostos que o constitui. Por exemplo, a presença de ácidos gordos aumenta a acidez e corrosividade dos bio-óleos, ou durante o armazenamento, alguns compostos reagem entre si, através de por exemplo polimerização, aumentando a viscosidade [47].

O perfil de destilação também apresenta diferenças. A partir das tabelas 4.1 e 4.2, é possível comparar o perfil de destilação do bio-óleo da LHT, do petróleo e do bitumen. Como se pode ver o conteúdo dos bio-óleos abaixo de 250°C é inferior ao petróleo (44,2%), no entanto estes são superiores ao bitumen (8%), demonstrado que o bio-óleo produzido por LHT possui uma maior quantidade de constituintes pesados e também uma maior viscosidade que o petróleo, mas inferior ao bitumen.

Tabela 4. 1 - Perfil de ebulição/destilação do petróleo bruto e bitumen. Adaptado de [49].

Intervalo de ebulição (°C)	Petróleo bruto (%)	Bitumen (%)
0-50	2,6	0,0
50-100	8,2	0,0
100-150	12,9	0,9
150-200	10,8	1,9
200-250	9,7	5,2
250-275	6,6	11,9
>275	49,2	80,1

Tabela 4. 2 - Perfil de ebulição/destilação dos bio-óleos resultantes da LHT de 4 macroalgas. Adaptado de [50].

Intervalo de ebulição (°C)	<i>L. digitata</i>	<i>L. hyperborea</i>	<i>L. saccharina</i>	<i>A. esculenta</i>
40-200	24,6	23,0	19,1	20,8
200-250	13,1	16,9	15,8	14,2
250-300	13,2	14,9	14,1	14,1
300-350	11,3	11,7	11,8	11,8
350-400	11,7	9,4	12,8	12,1
400-450	5,6	1,6	5,2	5,1
450-500	1,0	1,4	0,8	1,3
500-550	1,1	3,5	1,2	1,3
>550	3,8	4,5	3,9	3,3

Estes perfis de destilação demonstram também que o bio-óleo tem um grande potencial para a produção de combustíveis para os transportes. A gasolina, o Jet fuel e diesel são destilados entre os 35°C-370°C, e como se pode ver na tabela aproximadamente 50% dos constituintes do bio-óleo são destilados neste intervalo. No entanto antes de puderem ser utilizados para a produção desses combustíveis, os heteroátomos (N, O, S) necessitam de ser removidos e certas propriedades dos bio-óleos tem de ser melhoradas, através de um processo de *upgrade*.

A composição e as propriedades do bio-óleo estão dependentes da composição da biomassa inicial e dos parâmetros de operação da LHT.

#### 4.3 – Efeito da composição e parâmetros operacionais

A composição e rendimento do bio-óleo estão dependente de diversos factores, como a composição/tipo de biomassa e os parâmetros operacionais do processo de LHT. A tabela apresenta 6 apresenta alguns dos trabalhos realizados na LHT de algas. Nesta tabela estão indicados as algas usadas, os parâmetros testados, o rendimento máximo de bio-óleo obtido e os parâmetros operacionais aos quais se obteve o rendimento máximo. Também estão indicados o gás de processo e o solvente usado para a extracção do bio-óleo.

Tabela 4. 3 -- Trabalhos experimentais de LHT usando algas

Biomassa	Temperatura (°C)	Tempo de reacção (min)	Razão de biomassa (%)	Catalisadores	Atmosfera	Solvente usado na separação	Bio-óleo obtido (%) (m/m)	Condições óptimas	Ref.
Macroalgas									
<i>Enteromorpha prolifera</i>	230-310	20-100	25-∞	Sem cat.; H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; CH <sub>3</sub> COOH	N <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	28% b.s.	290°C; 20 min.; 30%, Sem cat.	[51]
<i>Enteromorpha prolifera</i>	250-390	10-120	6-65	Sem cat.; K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	n.a.	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	35%	370°C; 40 min.; 30%; K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	[52]
<i>Laminaria Saccharina</i>	250-370	15-120	5-20	Sem cat; KOH	n.a.	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	19%	350°C, 15 min.; 10%; Sem cat.	[53]
<i>Laminaria Digitata</i>	350	15	27	-	n.a.	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	18% b.s.l.c	350°C; 15 min.; 27%	[50]
<i>Laminaria saccharina</i>	350	15	27	-	n.a.	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	13% b.s.l.c	350°C; 15 min.; 27%	[50]
<i>Laminaria hyperborea</i>	350	15	27	-	n.a.	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	10% b.s.l.c	350°C; 15 min.; 27%	[50]
<i>Alaria Esculenta</i>	350	15	27	-	n.a.	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	18% b.s.l.c	350°C; 15 min.; 27%	[50]
<i>Derbesia Tenuissima</i>	350	5	7	-	N <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	33% b.s.l.c	350°C; 5 min.; 7%	[54]

<i>Ulva ohnoi</i>	350	5	7	-	N <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	30% b.s.l.c	350°C; 5 min.; 7%	[54]
<i>Chaetomorpha linum</i>	350	5	7	-	N <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	17% b.s.l.c	350°C; 5 min.; 7%	[54]
<i>Cladophora coelothrix</i>	350	5	7	-	N <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	20% b.s.l.c	350°C; 5 min.; 7%	[54]
<i>Cladophora vagabunda</i>	350	5	7	-	N <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	26% b.s.l.c	350°C; 5 min.; 7%	[54]
<i>Oedogonium sp.</i>	350	5	7	-	N <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	36% b.s.l.c	350°C; 5 min.; 7%	[54]
<i>Enteromorpha prolifera</i>	220-320	5-60	13	Sem cat; Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	23%	300°C; 30 min.; 13%; Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	[55]
<i>Sargassum patens</i> <i>C. Agarth</i>	320-380	15-90	3-17	Sem cat; Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>	CHCl <sub>3</sub>	32% b.s.l.c	340°C; 15 min; 10%; sem cat.	[56]
<i>Laminaria saccharina</i>	350	15	10	-	N <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	21% b.s.l.c	350°C, 15 min.; 10%	[57]
<i>Alaria esculenta</i>	350	15	10	-	N <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	28% b.s.l.c	350°C; 15 min.; 10%	[57]
<i>Fucus vesiculosus</i>	350	15	10	-	N <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	22% b.s.l.c	350°C; 15 min.; 10%	[57]
<i>Gracilaria gracilis</i>	350	15	10	-	N <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	16% b.s.	350°C; 15 min.; 10%	[58]
<i>Cladophora glomerata</i>	350	15	10	-	N <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	17% b.s.	350°C; 15 min.; 10%	[58]
Microalgas									

<i>Nannochloropsis sp.</i>	220-300	30-90	15-25	-	N <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O e (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	63% b.s.	260°C; 60 min.; 25%	[59]
<i>Chlorella sp.</i>	220-300	30-90	15-25	-	N <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O e (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	84% b.s.	220°C, 90 min., 25%	[59]
<i>Spirulina platensis</i>	200-380	0-120	10-50	Sem cat.; Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ; NiO; Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	52% b.s.	350°C; 60 min.; 20%; sem cat	[60]
<i>Cyanidioschyzon merolae</i>	180-300	30	10	Sem cat.; KOH; NaOH; CH <sub>3</sub> COOH; H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	23%	300°C; 30 min.; 10%; KOH	25
<i>Dunaliella salina</i>	200	60	11	Sem cat.; REHY; Ni/REHY	H <sub>2</sub>	n.a.	72% b.s.	200°C; 60 min.; 11%; Ni/REHY	[61]
<i>Chlorella vulgaris</i>	350	60	11	Sem cat.; Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , HCOOH	n.a.	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	35% b.s.l.c	350°C; 60 min.; 11%; sem cat.	[39]
<i>Spirulina</i>	350	60	11	Sem cat.; Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , HCOOH	n.a.	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	29% b.s.l.c	350°C; 60 min.; 11%; sem cat.	[39]
<i>Nannochloropsis oculata</i>	350	60	11	Sem cat.; Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , HCOOH	n.a.	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	35% b.s.l.c	350°C; 60 min.; 11%; sem cat.	[39]
<i>Porphyridium creuntum</i>	350	60	11	Sem cat.; Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , HCOOH	n.a.	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	27% b.s.l.c	350°C; 60 min.; 11%; Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	[39]
<i>Cyanobacteria sp.</i>	250-350	15-90	10	-	Ar	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	21% b.s.	325°C; 45 min.; 10%; sem cat.	[62]
<i>Bacillariophyta sp.</i>	250-350	15-90	10	-	Ar	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	18% b.s.	325°C; 60 min.; 10%; sem cat	[62]

<i>Nannochloropsis</i>	250-350	60	17	Sem cat.; Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	He	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	49% b.s.	350°C; 60 min.; 17%; sem cat.	[63]
<i>Pavlova</i>	250-350	60	17	Sem cat.; Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	He	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	47% b.s.	350°C; 60 min.; 17%; NaCO <sub>3</sub>	[63]
<i>Isochrysis</i>	250-350	60	17	Sem cat.; Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	He	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	41% b.s.	300°C; 60 min.; 17%; NaCO <sub>3</sub>	[63]
<i>Chlorella vulgaris</i>	300-350	60	11	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ; KOH; CH <sub>3</sub> COOH; HCOOH	n.a.	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	20% b.s.l.c	350°C; 60 min.; 11%; NaCO <sub>3</sub>	[64]
<i>Spirulina</i>	300-350	60	11	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ; KOH; CH <sub>3</sub> COOH; HCOOH	n.a.	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	27% b.s.l.c	350°C; 60 min.; 11%; NaCO <sub>3</sub>	[64]
<i>Nannochloropsis gaditana</i>	180-330	30	10	-	N <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	48% b.s.	300°C; 30 min.; 10%	[65]
<i>Chlorella sp.</i>	180-330	30	10	-	N <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	33% b.s.	300°C; 30 min; 10%	[65]
<i>Chlorella vulgaris</i>	350	60	11	Sem cat.; Co/Mo; Ni/Al; Pt/Al	n.a.	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	39% b.s.l.c	350°C; 60 min; 11%; Pt/Al	[66]
<i>Nannochloropsis oc.</i>	350	60	11	Sem cat.; Co/Mo; Ni/Al; Pt/Al	n.a.	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	34% b.s.l.c	350°C; 60 min; 11%; sem cat.	[66]
<i>Nannochloropsis sp.</i>	240-360	30	25	Sem cat.; Fe/TiO <sub>2</sub> ; Co/TiO <sub>2</sub> ; Ni/TiO <sub>2</sub> ; Mo/TiO <sub>2</sub> ; Mn/TiO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	48%	300°C; 30 min.; 25%; Ni/TiO <sub>2</sub>	[67]



## 4.3.1 - Efeito da composição e mecanismos de reacção

As algas são constituídas por uma mistura complexa de compostos orgânicos, principalmente, hidratos de carbono, lípidos e proteínas [7]. A tabela 4.4 apresenta a composição orgânica de diferentes algas.

Tabela 4. 4- Composição Bioquímica de diferentes micro e macroalgas (% b.s.). Adaptado de [7].

Espécie	Proteínas (%)	Hidratos de Carbono (%)	Lípidos (%)
Macroalgas			
<i>Hypnea valentiae</i>	11,8-12,6	11,8-13,0	9,6-11,6
<i>Acanthophora spicifera</i>	12-13,2	11,6-13,2	10,0-12,0
<i>Laurencia papillosa</i>	11,8-12,9	12,0-13,3	8,9-10,8
<i>Ulva latuca</i>	11,4-12,6	11,6-13,2	9,6-11,4
<i>Caulerpa racemosa</i>	11,8-12,5	16,0	9,0-10,5
<i>Ulva reticulate</i>	12,83	16,88	8,50
<i>Enteromorpha compressa</i>	7,26	24,75	11,45
<i>Chaetomorpha aérea</i>	10,13	31,50	8,50
<i>Chaetomorpha antennina</i>	10,13	27,00	11,45
<i>Chaetomorpha linoides</i>	9,45	27,00	12,00
<i>Cladophora fascicularis</i>	15,53	49,50	15,70
<i>Microdictyon agardhianum</i>	20,93	27,00	9,40
<i>Boergesenia forbesii</i>	7,43	21,38	11,42
<i>Valoniopsis pachynema</i>	8,78	31,50	9,09
<i>Dictyosphaeria cavernosa</i>	6,00	42,75	10,51
<i>Caulerpa cupressoides</i>	7,43	51,75	10,97
<i>Caulerpa peltata</i>	6,41	45,00	11,42
<i>Caulerpa laetevirens</i>	8,78	56,25	8,80
<i>Caulerpa racemosa</i>	8,78	33,75	10,63
<i>Caulerpa fergusonii</i>	7,76	23,63	7,15
<i>Caulerpa sertularioides</i>	9,11	49,50	6,99
<i>Halimeda macroloba</i>	5,40	32,63	9,89
<i>Codium adhaerens</i>	7,26	40,50	7,40
<i>Codium decorticatum</i>	6,08	50,63	9,00
<i>Codium tomentosum</i>	5,06	29,25	7,15
Microalgas			
<i>Scenedesmus obliquus</i>	50-56	10-17	12-14
<i>Scenedesmus quadricauda</i>	47	-	1,9
<i>Scenedesmus dimorphus</i>	8-18	21-52	16-40
<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	48	17	21
<i>Chlorella vulgaris</i>	51-58	12-17	14-22

<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	57	26	2
<i>Spirogyra sp.</i>	6-20	33-64	11-21
<i>Dunaliella bioculata</i>	49	4	8
<i>Dunaliella salina</i>	57	32	6
<i>Euglena gracilis</i>	39-61	14-18	14-20
<i>Prymnesium parvum</i>	28-45	25-33	22-39
<i>Tetraselmis maculata</i>	52	15	3
<i>Porphyridium cruentum</i>	28-39	40-57	9-14
<i>Spirulina platensis</i>	46-63	8-14	4-9
<i>Spirulina maxima</i>	60-71	13-16	6-7
<i>Synechococcus sp.</i>	63	15	11
<i>Anabaena cylindrica</i>	43-56	25-30	4-7

Estes compostos apresentam diferentes potenciais para a formação de bio-óleo. Biller e Ross [39] realizaram a LHT de diferentes compostos orgânicos modelo e verificaram que a eficiência de conversão para a bio-óleo seguia a seguinte ordem: lípidos > proteínas > hidratos de carbono. Com esta informação Biller e Ross [39] propuseram uma equação linear para a prever a quantidade de bio-óleo produzido a partir de biomassa usando LHT. Nesse trabalho foi observado que essa equação parecia estimar a quantidade de bio-óleo produzido com uma aceitável margem de erro para LHT da microalga *Chlorella* e para a microalga *Nannochloropsis*. No entanto, tal não acontecia no caso da *Spirulina* e *Porphyridium*. Isto demonstra que os compostos orgânicos que constituem as algas não se comportam de forma igual e independente, e portanto a contribuição de cada constituinte não pode ser considerada uma adição linear.

Tendo em conta, que os lípidos produzem mais bio-óleo, o estudo da LHT de microalgas tem sido mais intenso que o de macroalgas, pois estas podem produzir grandes quantidades de lípidos [7, 39, 52]. No entanto os elevados custos energéticos de cultura e colheita destas numa escala industrial, dificilmente permitem ter um bom retorno energético. Comparativamente, as macroalgas possuem custos de produção mais baixas e por isso recentemente têm sido feitos diversos estudos na LHT de macroalgas [68].

Apesar do mecanismo de reacção destes compostos ser muito complexo, e portanto difícil de descrever, diversos autores têm tentado identificar as vias de conversão que estes compostos seguem durante a LHT. A figura 4.2 mostra um esquema das possíveis vias de conversão, na LHT. Este esquema foi proposto por Barreiro et al. [57] com base na literatura disponível e através dos seus próprios trabalhos.

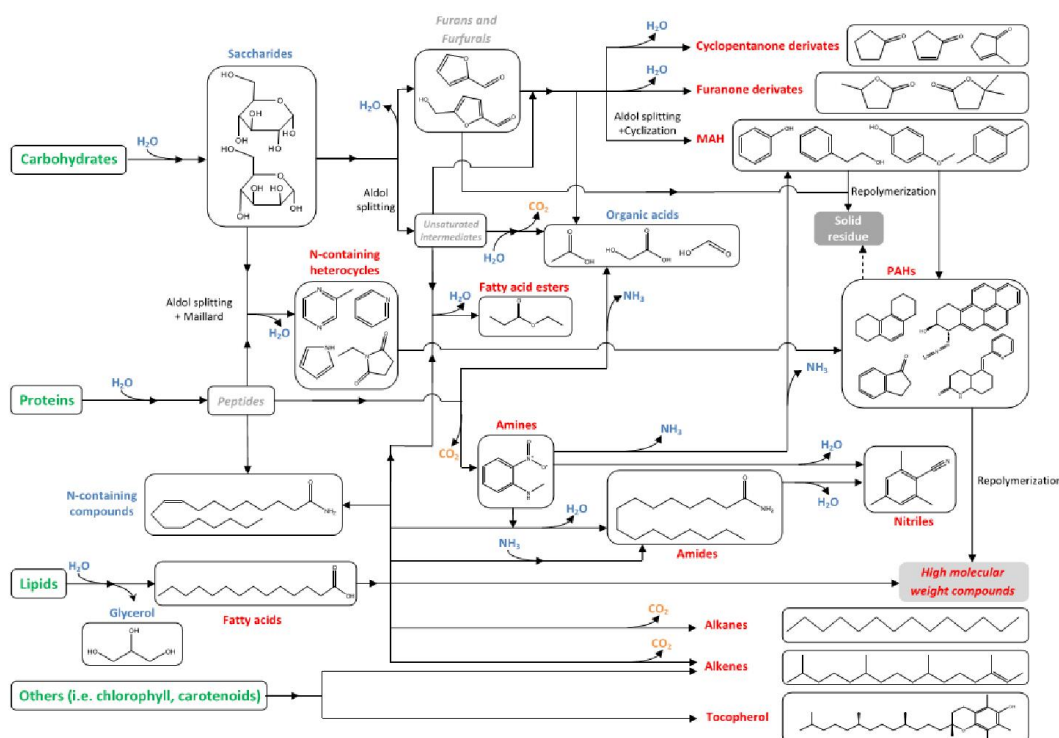


Figura 4. 2 - Rede de reações da LHT das macroalgas. Adaptado de [57].

O mecanismo de reacção dos compostos bioquímicos pode ser resumido em 3 etapas. Numa primeira fase ocorre a despolimerização por hidrólise dos diferentes compostos orgânicos/bioquímicos, depois os monómeros formados são decompostos e reordenados por reacções de clivagem/cissão, desaminação, descarboxilação, isomerização, recombinação, etc. Por ultimo, ocorrem reacções de recombinação e decomposição de compostos intermediários formando os produtos finais. No final também ocorrem reacções secundárias dos compostos finais, como clivagem, que levam a formação de compostos mais leves que poderão fazer do parte do gás, e re-polimerização de radicais livres formando compostos com maior peso molecular e que poderão aumentar o resíduo [32, 69, 48].

#### 4.3.1.1 - Lípidos

Os lípidos, como as gorduras e óleos, são compostos apolares com caracter predominantemente alifático [36, 69]. As gorduras e óleos encontram-se, normalmente, na forma de triglicéridos. Estes são constituídos por três ácidos gordos e glicerol, este último forma a coluna vertebral dos triglicéridos, ligando os ácidos gordos. Os lípidos são insolúveis em água a condições normais de temperatura e pressão. No entanto com a diminuição drástica da constante dielétrica devido ao aumento da temperatura de forma isobárica, a pressões acima da pressão crítica da água, as propriedades de solvatação da água aproximam-se daquelas apresentadas pelos solventes orgânicos. Nestas condições as ligações de hidrogénio entre as moléculas de água tornam-se mais fracas aumentando a miscibilidade entre lípidos e a água [35].

Durante a LHT, os triglicéridos, (que são os lípidos mais comuns em sistemas biológicos) são hidrolisados separando os ácidos gordos e o glicerol. Estes podem ser encontrados no bio-óleo e na fase aquosa [35, 36, 38].

O glicerol em condições subcríticas pode também formar novos compostos, principalmente compostos orgânicos solúveis em água [38]. Buhler et al. [70] estudaram a decomposição do glicerol em condições hidrotérmicas (349-475°C, 25-45 MPa e durante 32-165 s). Neste estudo foi obtido uma conversão máxima de 31% do glicerol, e os principais produtos obtidos foram metanol, acetaldeído/etanal, propionaldeído/propanal, propenal/aroleína, álcool alílico, etanol e formaldeído. Os principais gases obtidos foram CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>.

Ácidos gordos possuem grande estabilidade térmica [69]. No entanto acima dos 300°C, os ácidos gordos, principalmente, através de reacções de descarboxilação, podem formar alcanos, alkenos e pequenas quantidades de compostos carbonilos como cetonas [38]. Watanabe et al. [71] observaram a decomposição do ácido esteárico (C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>COOH) a uma temperatura de 400°C, 30min, 0,17g/ml e 25 MPa. Foi verificado que os principais produtos obtidos foram os hidrocarbonetos (C<sub>17</sub>H<sub>36</sub> e C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>) e CO<sub>2</sub>, obtidos por reacções de descarboxilação. Foi observado também a formação de pequenas quantidades de cetonas, ácidos carboxílicos e aldeídos. Também foi constatado que quando adicionado KOH ou NaOH, a decomposição do ácido esteárico aumentava significativamente, sendo que o principal produto foram alcanos, nomeadamente C<sub>17</sub>H<sub>36</sub>. Fu et al. [72] constataram que a 330°C, num intervalo de tempo de 0,5-3,0h e usando um catalisador Pt/C, ácidos gordos saturados e ácidos gordos formavam principalmente alcanos e pequenas quantidades de cetonas e compostos aromáticos. De acordo com os autores, estes produtos foram produzidos por descarboxilação, *aqueous-phase reforming* e hidrogenação. Estas 2 últimas reacções devem ocorrer devido a presença do catalisador, pois catalisadores de Pt são usados na *aqueous-phase reforming* de moléculas derivadas de biomassa, criando H<sub>2</sub>. Para além destas três reacções, outras reacções como *cracking*, aromatização e ciclização ocorreram, se bem que em menor quantidade.

#### 4.3.1.2 - Proteínas

A conversão das proteínas durante a LHT leva a quantidades indesejáveis de N no bio-óleo, que durante a combustão produzem NO<sub>x</sub>.

As proteínas consistem em uma ou várias cadeias pépticas, que por seu turno são polímeros de aminoácidos. A ligação que liga os aminoácidos entre si, nestes polímeros, são ligações peptídicas – uma ligação amida (C-N) entre os grupos carboxilo e amina dos aminoácidos. Durante a LHT esta ligação é rapidamente quebrada por hidrólise (no entanto esta é mais lenta que a hidrólise da celulose, pois a ligação peptídica é mais estável que a ligação glicosídica), separando os aminoácidos [35, 38, 69]. A quantidade de aminoácidos obtida, no entanto, é sempre pequena em comparação com a quantidade de proteínas usadas, pois os aminoácidos, durante a LHT, são rapidamente degradados. Rogalinski et al. [73] estudaram quais seriam as melhores condições (subcríticas) para a produção de aminoácidos a partir da hidrólise da proteína albumina bovina. A quantidade máxima de aminoácidos obtida, nesse trabalho, foi de 6%, a uma temperatura de 290°C e 65 s, sendo que os rendimentos foram baixos devido a degradação dos aminoácidos. Foi observado, aos 330°C e 200s a completa decomposição dos aminoácidos. No mesmo trabalho os autores aumentaram o rendimento de aminoácidos de 3,7% para 15,% a uma temperatura de 250°C, pressão de 25 MPa, durante 300s, através da adição de CO<sub>2</sub>.

Durante a LHT, os aminoácidos são degradados, principalmente, através de reacções de descarboxilação e desaminação. Estas reacções são benéficas, pois contribuem para a remoção de O e N melhorando assim a qualidade do bio-óleo. Os principais produtos da degradação dos aminoácidos são aminas, aldeídos e ácidos [69]. Klinger et al. [74] estudaram a decomposição de dois aminoácidos, glicina e alanina, as temperaturas 250-450°C, com um tempo de retenção de 2,5-35s, e as pressões de 24 e 34 MPa. Foi observado que os principais mecanismos de degradação dos aminoácidos são a descarboxilação e a desaminação. Também foi observado que à uma temperatura de 350°C e em menos de 30 s, mais de 70% do material inicial foi degradado. Não foi verificado qualquer efeito por parte da pressão na velocidade de decomposição entre os 24 e 34 MPa aos 300-350°C. Os principais produtos obtidos foram etanal/acetaldeído, *diketopiperazine*, etilamina, metilamina, formaldeído/formol, ácido lácteo e ácido propiónico. Sato et al. [75] investigaram o comportamento hidrotérmico de cinco aminoácidos entre as temperaturas de 200-300°C e a 20 MPa, durante 20-180 s. Eles constataram que aminas e ácidos orgânicos eram obtidos por descarboxilação e desaminação, respectivamente. Chen et al. [76] estudaram a decomposição do aminoácido fenilalanina, num intervalo de temperatura de 220-340°C e tempo de retenção que varia entre 5-240 min. Foi observado que entre os 220 e os 280°C a feniletilamina era o principal produto, obtido através de descarboxilação do aminoácido fenilalanina. Com o aumento da temperatura e tempo de retenção a quantidade de estireno aumenta. De acordo com os autores, este é produzido através de desaminação do feniletilamina. As altas condições de temperatura e tempos de retenção verificaram a formação de pequenas quantidades de álcool fenilico, possivelmente via hidratação do estireno. Eles também estudaram o caminho tomado pelo N durante a reacção hidrotérmica e verificaram que este é primeiramente transferido para o feniletilamina e depois é transferido para a fase aquosa na forma de amoníaco. O N nestes dois produtos representava apenas 60 a 80% do total, indicando a possível presença de outros produtos, que não foram detectados, como certos polímeros e compostos heterocíclicos que contêm N.

#### 4.3.1.3 - Hidratos de Carbono

Acredita-se que o principal mecanismo de liquefacção dos hidratos de carbono é a ruptura destes em compostos orgânicos polares solúveis em água, como ácidos orgânicos, aldeídos, benzenos, cetonas e álcoois [35, 39, 69]. As substâncias que possuem estruturas do tipo aldeídos e benzenos podem através de diversos mecanismos formar hidrocarbonetos maiores que passam a fazer parte do bio-óleo [36].

Todos os hidratos de carbono, incluindo hemicelulose, celulose e outros polissacáridos, são formados por polímeros de monossacáridos. Nas condições no qual LHT ocorre, estes produtos são rapidamente hidrolisados em glucose, xilose, outros monossacáridos e em oligossacáridos, sendo que alguns destes últimos podem ser hidrolisados em glucose e outros não [77]. Os monossacarídeos são posteriormente ainda mais decompostos.

Num estudo realizado por Sasaki et al. [78] celulose microcristalina foi sujeita a condições de temperatura de 320 a 400°C, a pressão de 25 MPa, durante 0,05-10 s. Aos 400°C foi verificado que foram obtidos principalmente produtos obtidos da hidrólise, nomeadamente oligossacáridos (celohexaose, celopentaose, celotetraose, celotriose, e celobiose) e monossacáridos (glucose e frutose). Entre as temperaturas de 320 e 350°C, ao contrário do que acontece aos 400°C, os principais produtos obtidos foram produtos solúveis em água resultantes da degradação da glucose (1,6-anidrogucose, Gliceraldeído, eritrose, glicolaldeído, dihidroxiacetona, metilgioxal, hidroximetilfurfural (5-HMF), furfural, e ácidos). A justificação

dada pelos autores para este fenómeno foi que abaixo dos 350°C, a taxa de hidrolisação da celulose é mais lenta que a taxa de decomposição da glucose, enquanto acima dos 350°C a taxa de hidrolisação da celulose aumentava drasticamente e tornava-se maior que a taxa de decomposição da glucose.

Durante a LHT os monossacarídeos resultantes da hidrólise dos hidratos de carbono, isomerizam formando outros monossacarídeos, numa reacção designada de transformação de LABE (Lobry de Bruyn, Alberda van Enkenstein) [69]. No entanto, a taxa de degradação dos monossacarídeos é muito superior a taxa de isomerização, como foi mostrado por Antal et al. [79] submeteram glucose (ou frutose) a condições de LHT, e verificaram que a quantidade de frutose (ou glucose) formada era bastante menor que quantidade dos produtos resultantes da degradação da glucose (ou frutose). Isto indica que os produtos produzidos a partir da degradação dos diferentes monossacarídeos podem ser idênticos, mas em diferentes quantidades. Srokol et al. [80] estudaram o tratamento hidrotérmico, a uma temperatura de 340°C, uma pressão de 27,5 MPa e tempos de entre 25-204 s, de 4 monossacarídeos, nomeadamente D-glucose, D-manose, D-frutose e D-galactose. Foi verificado que a degradação destes monossacáridos produzia produtos similares, mas com uma distribuição bastante diferente. Os autores supõem que tal similaridade em termos qualitativos dos produtos obtidos ocorre, tal como já foi referido anteriormente, através da transformação LABE. Neste estudo também foi verificado que condições ácidas favoreciam a desidratação, produzindo 5-HMF, enquanto em condições básicas resultaram, principalmente, em produtos de fragmentação, como glicolaldeído e gliceraldeído. Fragmentações e desidratações adicionais destes produtos levaram à formação de uma grande variedade de compostos com baixo peso molecular como ácido fórmico, ácido acético, ácido lácteo, ácido acrílico, mas curiosamente também compostos aromáticos, como 1,2,4-benzenotriol/triidroxibenzeno. Isto é assinalável, pois é muitas vezes assumido que os compostos aromáticos são originários da lenhina. Luijkx et al. [81] também demonstraram que 1,2,4-benzenotriol/triidroxibenzeno podia ser produzido em quantidades significativas a partir da frutose. Estes podem ser formados através de reacções de condensação/polimerização de intermediários reactivos ou radicais. Existindo mais reacções de polimerização com outros compostos estes podem formar compostos de maiores dimensões que podem fazer parte de resíduos [38].

Kabymela et al. [82] submeteram glucose e frutose a temperaturas dos 300 aos 400°C, pressões de 25 a 40 MPa e tempos de retenção entre 0,02 a 2 s. Os principais produtos obtidos a partir da glucose foram frutose, através de isomerização (LABE), 1,6-anidrogucose, através de desidratação, e, eritrose e glicolaldeído, obtidos através da quebra de ligações C-C, possivelmente através de uma reacção inversa à aldólica. Os produtos obtidos a partir da frutose foram hidroximetilfurfural (5-HMF), através de desidratação, ácidos e pequenas quantidades de glucose.

#### 4.3.1.4 - Misturas

O estudo do comportamento de compostos modelo puros têm atraído grande atenção, no entanto poucos estudos tem sido realizados para analisar o comportamento de misturas de diferentes compostos modelo. A maioria dos estudos feitos aborda as interacções entre proteínas e açúcares, que interagem através de um complexo mecanismo de reacção conhecido como reacção de Maillard. Esta reacção produz compostos heterocíclicos com N e polímeros azotados pesados designados de Melanoidinas [38]. Estes pouco contribuem para o bio-óleo. Estes compostos formam-se a temperaturas de LHT mais baixas e a temperaturas mais altas estes

sofrem decomposição. Yanga et al. [83] submeteram uma mistura de polissacáridos e proteínas (40%-60%) a condições de temperatura de 260 e 300°C, e obtiveram a 260°C uma notável quantidade de compostos azotados policíclicos (polímeros do tipo Melanoidinas) e verificaram que estes são prejudiciais a formação do bio-óleo, sendo que a quantidade de bio-óleo obtido era inferior a soma dos bio-óleos dos polissacáridos e proteínas separados e o resíduo sólido formado era superior. Aos 300°C estes compostos são decompostos e formam produtos monocíclicos (pirazinas, pirroles, fenóis, cetonas cíclicas, etc), o que levou ao aumento do bio-óleo produzido, mesmo quando comparado com a soma da LHT dos polissacáridos e proteínas separados [83].

Em condições subcríticas, os ácidos gordos e as aminas podem reagir formando amidas. Os ácidos carboxílicos produzidos pelos hidratos de carbono podem aumentar a formação de compostos alifáticos a partir dos lípidos [38].

#### 4.3.2 – Parâmetros de operação

Tal como referido a quantidade e composição dos bio-óleos produzidos esta dependente da composição da biomassa e dos parâmetros do processo. Os parâmetros que têm sido mais estudados na literatura são a temperatura, tempo de retenção, razão biomassa-água e catalisadores.

##### 4.3.2.1 - Temperatura

A temperatura é um parâmetro que apresenta uma extrema importância no processo de LHT. A selecção da temperatura de retenção ideal que maximiza a conversão de biomassa em bio-óleo esta dependente da competição entre as reacções de hidrólise, fragmentação, re-polimerização, entre outras [32].

As reacções de hidrólise dominam, a temperaturas inferiores a 220°C, no entanto com o aumento da temperatura as reacções de re-polimerização começa a competir com a hidrólise. Entre os 220-250°C, os produtos encontram-se na fase aquosa, obtendo-se uma baixa quantidade de bio-óleo. Entre os 250°C e o ponto critico, a quantidade de bio-óleo produzido será maximizada [34].

Diversos estudos têm sido feitos para avaliar os efeitos da temperatura sobre os produtos da LHT. Tipicamente as temperaturas de operação referidas na literatura encontram-se no intervalo 250-380°C. Através desses estudos é possível verificar algumas tendências. Com o aumento da temperatura o bio-óleo aumenta até um certo ponto. Este máximo está dependente da biomassa usada e de outros parâmetros operacionais. Aumentando mais a temperatura ocorre a diminuição do bio-óleo. Esta diminuição ocorre devido a reacções secundárias, como reacções de partição/*cracking*, e reacções de recombinação de radicais livres, como a re-polimerização, aumentando os gases e o resíduo [34, 84].

##### 4.3.2.2 - Tempo de retenção

O tempo de retenção é outro parâmetro muito importante, pois para maximizar a conversão de biomassa em bio-óleo, é necessário deixar a biomassa, nas condições LHT, por tempo suficiente para que ocorram as reacções de conversão [34]. Este parâmetro é definido

como sendo o período de tempo ao qual a biomassa é sujeita as condições de temperatura desejadas (e portanto o período de tempo referentes ao aquecimento e arrefecimento não estão incluídos).

Atempos de retenção mais baixos ocorre a decomposição e despolimerização da biomassa, em moléculas mais pequenas. Com o aumento do tempo de retenção estes compostos, podem reagir, formando bio-óleo. A tempos de reacção mais altos, pode existir uma grande produção de gases, produtos solúveis em água, ou resíduo, e assim obter menores quantidades de bio-óleo [34]. Assim sendo baixos e altos tempos de retenção podem afectar negativamente o rendimento do bio-óleo.

O tempo de retenção que maximiza a obtenção de bio-óleo varia de forma considerável, como se pode ver na tabela 6, devido possivelmente á composição de biomassa, a temperatura usada e também devido aos diferentes tempos de aquecimento (ou taxas de aquecimento), durante os quais também ocorrem as reacções que se verificam na LHT, e que não contam para o tempo de retenção.

O tempo de retenção esta intimamente relacionado com a temperatura: para obter uma determinada quantidade de bio-óleo é necessário um menor tempo de retenção a altas temperaturas do que baixas. Isto ocorre devido ao aumento da velocidade da hidrólise e decomposição a altas temperaturas. He et al. [85] na LHT de *Oedogonium*, a uma temperatura de 300°C com um tempo de retenção de 5 min e a 350°C com um tempo de retenção de 3 min obtiveram quantidades de bio-óleo muito aproximados. Isto é de extrema importância pois através do ajuste da temperatura e tempo de retenção é possível minimizar custos energéticos.

#### 4.3.2.3 - Razão de biomassa/água

A razão de biomassa/água é definido como a razão entre a quantidade de biomassa e a água, podendo ser expressa em percentagem ou em massa (g) de biomassa por volume (ml) (ou massa (g)) de água.

Na literatura, a razão biomassa/água que maximiza o rendimento de bio-óleo, varia de forma considerável, não existindo uma relação clara entre a razão de biomassa/água e o rendimento de bio-óleo [32].

Se a razão for muito elevado, podem ocorrer problemas associados a transferência de massa, a conversão termoquímica e ao consumo de energia, e assim influenciar de forma negativa a qualidade e rendimento do bio-óleo. Por outro lado, baixas razões de biomassa/água reduzem a eficiência económica, através da diminuição da quantidade de bio-óleo por volume e o aumentado dos gastos energéticos com o aquecimento de água [32, 34, 36].

#### 4.3.2.4 - Catalisadores

Os catalisadores têm sido estudados com o objectivo de acelerar a conversão, aumentar o bio-óleo e melhorar as propriedades do bio-óleo. Estes são divididos em 2 grupos, homogéneos e heterogéneos [36].

Os catalisadores homogéneos receberam uma maior atenção do que os heterogéneos, parcialmente por serem mais baratos, apesar destes serem mais difíceis de recuperar depois da LHT. Uma grande variedade de catalisadores têm sido estudados. Os principais catalisadores homogéneos estudados são hidróxidos álcalis, carbonatos, bicarbonatos e formatos de álcalis. Os catalisadores heterogénios incluem metais como Níquel, e Zélenhinaolitos. Os catalisadores



têm mostrado que podem aumentar o bio-óleo e melhorar a sua qualidade no entanto existe muitos r

## 5 - Hidrogenação

A hidrogenação durante a LHT pode ser conseguida através de 2 formas. Utilizando solventes dadores de H, nos quais a água esta incluída, e através da utilização de gases redutores como gases de processo. Este trabalho será focado na utilização de gases redutores, mais precisamente no H<sub>2</sub>.

Tal como referenciado anteriormente, a LHT é realizada usando gás de processos. Os gases de processo são utilizados para a aplicação de uma pressão elevada de forma a manter a água no estado líquido, reduzir a entalpia da mudança de fase da água, melhorar a solubilidade da biomassa, melhorar a eficiência energética e remover o ar, pois este nas condições em que a LHT é realizada, promove a combustão/oxidação da biomassa, levando a baixos rendimentos de bio-óleo [32, 84, 86]. Os gases usados na LHT são gases inertes, sendo o mais utilizado na literatura o N<sub>2</sub>.

Gases redutores, como H<sub>2</sub>, CO (que através da reacção de *water-gas shift* pode produzir H<sub>2</sub>) e Syngas, também podem ser usados como gases de processo durante a LHT, podendo trazer benefícios para a produção de bio-óleo [34, 84, 87].

Durante a LHT, os gases redutores podem estabilizar os radicais resultantes, inibindo a condensação, ciclização, ou re-polimerização destes compostos e assim reduzindo a formação de resíduo, aumentando o bio-óleo [34, 84]. Esta propriedade que os gases redutores têm de estabilização dos radicais e assim reduzir a formação de resíduo é uma das razões pelo qual o H<sub>2</sub> foi introduzido nos processos térmicos de *upgrading* do petróleo [49, 88]. Outra propriedade pelo qual o H<sub>2</sub> foi introduzido no *upgrading* do petróleo e poderá, durante a LHT, ajudar a produzir um bio-óleo com melhor qualidade para a produção de combustíveis é a capacidade para a remoção de heteroátomos (O, N, S) através de hidroxidação, disaminação, etc e a saturação de ligações covalentes, melhorando assim as propriedades do bio-óleo, como PCS, e diminuindo as emissões de NO<sub>x</sub> durante a combustão, etc [34, 84, 88, 89, 90].

Poucos trabalhos foram realizados para investigar os efeitos que os gases redutores têm sobre a produção de bio-óleo através de LHT, pois o H<sub>2</sub> é caro e o CO é uma substância nociva.

Duan e Savage [89] verificaram que a substituição de He (70kpa) para H<sub>2</sub> (3500kpa) aumentava o rendimento de bio-óleo, para a LHT sem catalisadores da microalga *Nannochloropsis sp.* Quando catalisadores eram utilizados com a mudança do gás de processo verificaram que o rendimento do bio-óleo para os diferentes catalisadores testados pouco variava. De facto, em quase todos os casos o rendimento diminuiu ligeiramente. Duan e Savage [89] especulam que os catalisadores com o H<sub>2</sub> promoveram reacções de hidrocraqueamento que converteram moléculas de maiores dimensões em moléculas de menores dimensões e mais voláteis, e que são perdidas durante a evaporação do solvente. Outra hipótese que os autores põem para tal ter acontecido foi que a LHT usando H<sub>2</sub> como gás de processo sem catalisador, o rendimento de bio-óleo seja já muito próximo do limite máximo de bio-óleo que se pode obter dadas as restrições da balança mássica. Esta ultima hipótese é apoiada pelo facto do bio-óleo produzido numa atmosfera de H<sub>2</sub> sem catalisador possuir mais de 80% do C e H existente na biomassa inicial, sendo também hipótese a rápida desactivação dos catalisadores. Foi observado que ao substituírem He por H<sub>2</sub> a altas pressões o bio-óleos apresentavam uma razão H/C maior e um maior PCS, se bem que a diferença era pequena. Para além disso, em quase todos os casos

(sendo o catalisador Pd/C a única excepção) quando o H<sub>2</sub> era utilizado havia uma diminuição do N no bio-óleo.

Wang et al. [91] estudaram a LHT de serradura em diferentes gases (Argon, CO, Syngas e H<sub>2</sub>) e em diferentes solventes, bem como sem solvente. Em todos os casos foi verificado que o H<sub>2</sub> produzia mais bio-óleo que os outros gases.

He et al. [92] verificaram a diferentes pressões iniciais que CO (pressões iniciais entre 0,69 e 1,38 Mpa) produzia mais bio-óleo (38-59%) que misturas de CO e N<sub>2</sub> (pressões iniciais entre 1,38 e 2,76 Mpa produziram entre 45-54%) e estes dois produziam mais que N<sub>2</sub> (pressões iniciais entre 0,69 e 1,30 Mpa) sozinho (33-50%), na LHT de estrume de porco. Também observaram que para a temperatura de 305°C, o H<sub>2</sub> produzia mais bio-óleo que N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e ar comprimido, e estes produziam mais que o CO. A qualidade do bio-óleo era melhor usando o CO e o H<sub>2</sub>, demonstrado pela maior quantidade de solúveis em benzeno e a menor quantidade de O. Yin et al. [86] observaram a diferentes temperaturas que o CO e H<sub>2</sub> produziam mais bio-óleo que o ar e N<sub>2</sub> para a LHT de estrume a diferentes temperaturas.

Li et al. [90] também observaram um aumento de 10,3 e 22,9 % do bio-óleo produzido a partir da LHT de vermicompostagem e da microalga *N. Salina*, respectivamente, quando substituíram N<sub>2</sub> por H<sub>2</sub> com um catalisador de níquel-molibdénio. Também foi observado que quando substituíam o N<sub>2</sub> por H<sub>2</sub> e introduziam um catalisador de níquel-molibdénio, o conteúdo de N e O, no bio-óleo, diminuiu ligeiramente e o PCS aumentou. Também verificaram que a quantidade de hidrocarbonetos de cadeia aberta aumentaram e os ácidos diminuíram, tendo tal acontecimento sido atribuído a intensificação descarboxilação dos ácidos gordos. A quantidade de compostos fenólicos também foi reduzida, enquanto a quantidade de hidrocarbonetos cíclicos aumentou, possivelmente isto ocorreu através da desidroxilação dos compostos fenólicos. Com isto pode ser deduzido que utilizando uma atmosfera de H<sub>2</sub> permite uma maior remoção de grupos hidrofílicos, diminuindo a polaridade destes, promovendo a passagem dos compostos para o bio-óleo.

## 6 - Objectivo do trabalho

Tal como referido na secção anterior poucos trabalhos foram realizados para estudar os efeitos que a hidrogenação/ gases redutores tem sobre a LHT, e alguns desses trabalhos não utilizam parâmetros iguais quando fazem a comparação entre LHT usando gases redutores e gases inertes. Para além disso nenhum dos trabalhos realizados utiliza macroalgas como biomassa.

Assim sendo o objectivo deste trabalho, tem como objectivo aumentar a informação disponível quanto ao efeito que a hidrogenação/gases redutores possuem na formação de bio-óleo durante a LHT, quando comparado com os gases inertes, usando uma biomassa para a qual ainda não foi realizado este estudo, e utilizando parâmetros idênticos quando a comparação é feita.

## 7 - Metodologia

Nesta secção é explicada a metodologia utilizada. Primeiro é feita a caracterização da matéria-prima usada e os procedimentos para tal caracterização. Seguidamente é explicado os procedimentos experimentais usados para o processo de LHT e para a separação dos produtos

resultantes. Por último é explicado como foram contabilizados os rendimentos e o procedimento para a análise dos produtos obtidos.

## 7.1 - Caracterização da matéria-prima usada

A matéria-prima usada, na realização deste trabalho foi a macroalga castanha *Fucus vesiculosus*, conhecida também como bodelha [93].

Esta espécie de macroalga tem os seus habitats nas zonas costeiras do Mar do Norte, Mar Báltico ocidental e nos oceanos Atlântico e Pacífico. Esta macroalga pode ser encontrada na linha costeira da Gronelândia, Reino Unido, Irlanda, na costa Atlântica Francesa, Espanhola e Marroquina, e na costa Atlântica do Canadá e nos EUA, desde a Carolina do Norte até a Baía de Hudson [93].

A cor desta macroalga varia de entre o verde, o castanho azeitona, castanho avermelhado ao quase preto, e pode atingir os 40 cm de comprimento. Esta macroalga é caracterizada por ter vesículas esféricas com ar (bexigas) nas suas “folhas”, que facilitam a flutuação (figura 23), mantendo-as na posição vertical, aumentando a capacidade fotossintética [93].



Figura 7. 1 - *Fucus vesiculosus*

A *Fucus vesiculosus* usada neste trabalho foi recolhida em Setembro de 2015, no rio Tejo, debaixo da ponte Vasco da Gama. Depois da recolha, a macroalga foi lavada de forma a retirarem-se as impurezas e outros sais minerais que possam ter sido também recolhidos. Posteriormente, a macroalga foi guardada num congelador.

Na tabela 7.1 encontram-se os valores da análise imediata e elementar e na tabela 10 encontram-se os valores químicos. Os valores na tabela 7.1 foram obtidos usando os métodos de ensaio também referidos nessa tabela, tendo estes sido realizados no Laboratório de Biocombustíveis e Ambiente do LNEG. Os valores percentuais de hidratos de carbono e lípidos, apresentados na tabela 7.2, foram obtidos utilizando os métodos de hidrólise ácida quantitativa e a extracção *soxhlet*, respectivamente. O valor de proteínas e outros compostos foi obtido por diferença.

Tabela 7. 1 - Análise imediata e elementar da macroalga *Fucus vesiculosus*.

	Componentes	Método de ensaio	Resultado	Unidades
Análise imediata	Humidade	EN 14774:2009	61,01	% (m/m) como recebido
	Cinzas	EN 14775:2009	22,6	% (m/m) b.s.
	Matéria volátil	EN 15148:2009	71,2	% (m/m) b.s.
Análise elementar	PCS	EN 14918:2009	15,1	MJ/kg
	Cl total	EN 15289:2011	1,1	%(m/m)

	S total	EN 15289:2011	1,4	% (m/m)
	Si	EN 15290:2011	6,05	g/kg
	Na	EN 15290:2011	27,1	g/kg
	K	EN 15290:2011	28,8	g/kg
	Ca	EN 15290:2011	10,4	g/kg
	Mg	EN 15290:2011	9,93	g/kg
	P	EN 15290:2011	3,1	g/kg

Tabela 7. 2 - Composição química da macroalga *Fucus vesiculosus*.

Composto orgânico/químico	Resultado	Unidades
Lípidos	32,2	%b.s.l.c.
Hidratos de Carbono	17,9	%b.s.l.c.
Proteínas e outros	49,9	%b.s.l.c.

## 7.2 - Processo experimental do ensaio

Os ensaios foram realizados numa autoclave. Esta autoclave foi construída em Hastelloy C276 pela Parr Instruments e têm um volume de 160 ml e possui dois sensores incorporados que são ligados a um mostrador construído também pela Parr Instruments, que permitem a monitorização da temperatura e pressão relativa no interior desta. A figura 7.2 apresenta uma representação esquemática da autoclave.

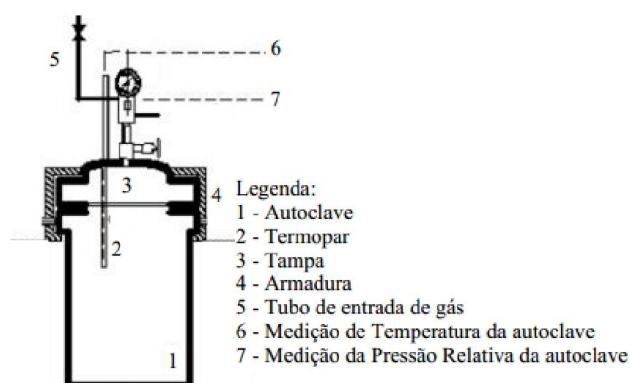


Figura 7. 2 - Representação esquemática da autoclave.

Antes de cada ensaio a autoclave é lavada com acetona para remover a sujidade que possa conter. Depois a autoclave é carregada com 7 g de macroalga e 70 g de água destilada dando uma razão biomassa/água de 1/10. Antes da amostra de macroalga ser introduzida na autoclave, estas são fragmentadas. A área superficial dos fragmentos era aproximadamente de 1 cm<sup>2</sup>.

Depois de carregada a autoclave é purgada com o gás a se utilizado no processo, de modo a garantir a ausência de ar no seu interior.. Posteriormente a autoclave é pressurizada com uma determinada pressão relativa com o gás de processo. Pretende-se que a pressão relativa durante os diferentes ensaios esteja aproximadamente dentro do intervalo 2000-2500 psi e assim diminuindo os possíveis efeitos que a pressão relativa possa ter nos rendimentos e composição das fracções. Para tal a pressão relativa colocada inicialmente está dependente da temperatura do ensaio a realizar. Na tabela 7.3 estão as pressões relativas iniciais para a gama de temperaturas usadas nestes ensaios.

Tabela 7. 3 - Pressão inicial inserida na autoclave antes do ensaio em função a temperatura.

Temperatura (°C)	Pressão relativa inicial (psi)
300	710
325	570
350	60

Posteriormente a autoclave foi colocada no forno pré-aquecido a 800°C e activa-se o sistema oscilatório de agitação que este possui.

A taxa de aquecimento média dos ensaios, até atingir a temperatura desejada, foi de 11°C/min. A figura 7.3 apresenta o comportamento da temperatura e pressão durante um ensaio típico.

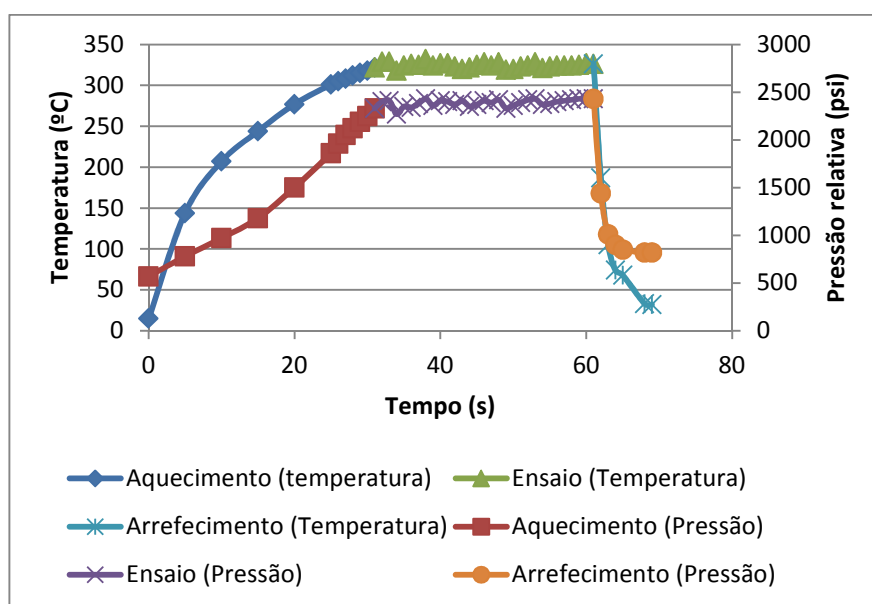


Figura 7. 3 - Perfil típico da temperatura e pressão durante um ensaio (Ensaio de 325°C, 30 min. e N<sub>2</sub>).

No final do ensaio a autoclave é retirada do forno e arrefecida com gelo, até uma temperatura de 10°C.

### 7.3 - Separação dos produtos

Após a autoclave ter arrefecido é feita a separação dos produtos. O gás passa por um medidor de caudal, permitindo medir o volume de gás produzido e o gás introduzido. Os restantes produtos (bio-óleo, resíduo e fase aquosa) são retirados da autoclave e misturados com cerca de 450 ml de DCM (diclorometano) e 250 ml de água destilada. O resíduo sólido é separado desta mistura de produtos recorrendo a 3 filtrações em vácuo utilizando um kitassato, um funil de Bruhnel e usando em cada uma das filtrações, um filtro de porosidade 1,6  $\mu\text{m}$  produzidos pela Whatman. Os três filtros que contêm o resíduo são secos numa estufa a 80°C durante 8 horas. O DCM mistura-se com o bio-óleo permitindo a separação do bio-óleo e da fase aquosa. A separação destes produtos é feita usando uma âmpola de decantação, onde se pode ver a separação do bio-óleo e da fase aquosa devido ao DCM (figura 7.4). Posteriormente, é retirado o DCM e água destilada para se quantificar as quantidades de bio-óleo e produtos dissolvidos na fase aquosa. Para tal utilizou-se um rota-vapor BÜCHI B-480. O DCM no bio-óleo foi evaporado a uma pressão de 700 mbar e à temperatura de 40°C e a água destilada na fase aquosa entre as pressões de 100-200 mbar e temperatura de 70°C. A figura 7.5 apresenta o processo de separação dos diferentes produtos.



Figura 7. 4 - Separação entre a fase aquosa (em cima) e o bio-óleo e  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /DCM(em baixo) na ampola de decantação.

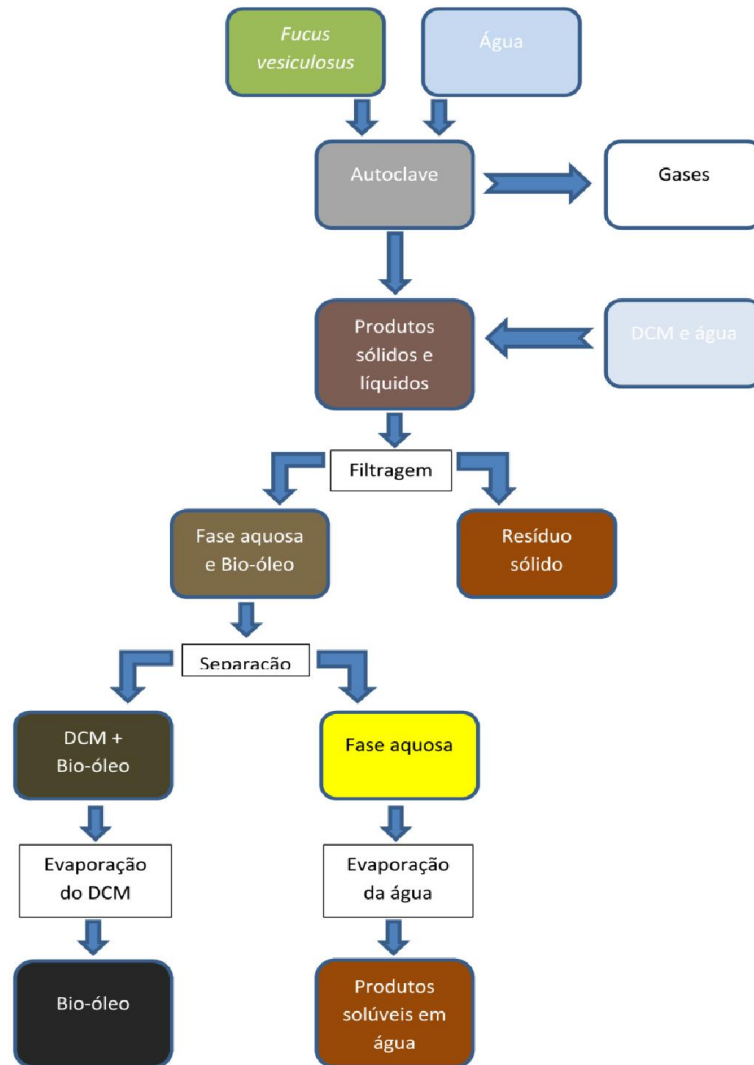


Figura 7. 5 - Representação esquemática do procedimento experimental.

## 7.4 - Rendimentos

Os rendimentos de cada fracção foram calculados pelas seguintes equações:

$$\%BO = \frac{MBO}{MB} \times 100\% \quad \text{eq. 7.1}$$

$$\%BC = \frac{MBC}{MB} \times 100\% \quad \text{eq. 7.2}$$

$$\%G = \frac{MG}{MB} \times 100\% \quad \text{eq. 7.3}$$

$$\%FA = \frac{MFA}{MB} \times 100\% \quad \text{eq. 7.4}$$

Onde %BO, %BC, %G e %FA são respectivamente os rendimentos de bio-óleo, resíduo, gases e fase aquosa, MB é a massa inicial de macroalgas, MBO é massa do bio-óleo, MFA é a massa da fase aquosa, MBC é a massa de resíduo obtido e MG é a massa de gases produzidos durante a LHT. Para obter este valor foi utilizada a equação 7.5.

$$MG = \rho \times (V_f - V_i) \text{ eq. 7.5}$$

Onde  $\rho$  é a densidade de gases produzidos. Para saber o valor da densidade do gás produzido procedeu-se a análise da composição dos gases produzidos a 350°C, 30 min. e utilizando N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> como gases de processo. A análise da composição foi feita usando um cromatógrafo gasoso Agilent/HP GC6890. Este está equipado com uma válvula de amostragem de gases, duas colunas de enchimento e dois detectores montados em série – um detector de ionização de chama (FID) e um detector de condutividade térmica (TCD). As colunas utilizadas são uma Molecular Sieve 5A para a determinação de azoto, hidrogénio, metano, e ainda monóxido e dióxido de carbono, os quais são analisados através do TCD; e uma Porapak Q para a determinação de hidrocarbonetos entre C<sub>2</sub> e C<sub>5</sub>, os quais são analisados através do FID. A fase móvel de ambas as colunas consiste em argon. A tabela 7.4 apresenta essa composição e a densidade relativa de cada constituinte e a densidade do gás total calculada através da equação 7.6.

$$\rho = \sum \%f \times \rho_r \text{ eq. 7.6}$$

De referir que em ambos os casos foi detectado N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, no entanto estes não foram quantificados, pois estes foram considerados como impurezas. E no caso do N<sub>2</sub> este foi usado também como gás de processo num dos ensaios. No caso do ensaio em que se usou H<sub>2</sub> como gás de processo este foi excluído também da composição, pois foi o gás utilizado como gás de processo, sendo difícil quantificar a quantidade produzida, e também á que ter em conta que o H<sub>2</sub> poderá participar nas reacções que ocorrem durante a LHT e assim ser consumido.

Tabela 7. 4- Composição e densidade relativa do gás produzido no ensaio realizado a 325°C e 30 min. usando N<sub>2</sub> como gás de processo.

Composição	Fracção N <sub>2</sub> (%)	Fracção H <sub>2</sub> (%)	Densidade relativa – $\rho_r$ (kg/m <sup>3</sup> )
CO <sub>2</sub>	42,7	74,8	1,52
H <sub>2</sub>	0,7	-	0,07
CO	17,6	5,3	0,97
CH <sub>4</sub>	18,1	9,6	0,55
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,0	0,4	0,97
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	8,4	4,3	1,03
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	2,3	1,1	1,45
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	5,9	2,8	1,52
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	2,4	1,2	2,00
Cis-2-buteno (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> )	0,9	0,5	1,93
Densidade do gás produzido	1,21 kg/m <sup>3</sup>	1,38 kg/m <sup>3</sup>	

V<sub>f</sub> é o volume de gás que se encontrava dentro da autoclave, obtido utilizando um medidor de volume e V<sub>i</sub> é o volume de gás que se encontrava inicialmente dentro da autoclave. O volume inicial de gás dentro da autoclave, é obtido através das equações 7.7 e 7.8



$$V_i = 6,447 \cdot 10^{-3} \times P_i \text{ (quando o gás de processo é o } N_2 \text{) eq. 7.7}$$

$$V_i = 6,301 \cdot 10^{-3} \times P_i \text{ (quando o gás de processo é o } H_2 \text{) eq. 7.8}$$

Onde  $P_i$  é a pressão inicial dentro da autoclave. Estas equações foram obtidas medindo o volume de gás ( $N_2$  ou  $H_2$  para cada caso) que se encontrava dentro da autoclave a diferentes pressões. Nestas medições, a autoclave continha a quantidade de biomassa e água usadas durante os ensaios.

## 7.5 - Condições experimentais

Primeiramente identificou-se quais as condições de temperatura e tempo de retenção (por esta ordem) mais favoráveis para a produção de bio-óleo utilizando  $N_2$  como gás de processo. As temperaturas avaliadas foram 300, 325 e 350°C, com um tempo de retenção de 30 minutos. Os tempos de retenção testados foram 15, 30, 60 minutos, à temperatura que se considerou como óptima anteriormente.

Posteriormente foi estudada a hidrogenação (neste caso utilizando  $H_2$  como o gás de processo). Nesta etapa são feitos 3 ensaios, as temperaturas estudadas na primeira parte deste trabalho (300, 325 e 350°C), de forma a identificar se a utilização de  $H_2$  altera a temperatura óptima de produção de bio-óleo e se altera a tendência do rendimento do bio-óleo e dos outros produtos, em relação ao aumento da temperatura.

## 7.6 - Análise dos bio-óleos

Para a comparação entre os bio-óleos, realizou-se mais 2 ensaios (um com  $N_2$  e outro com  $H_2$ ) nas condições óptimas. Os procedimentos utilizados nestes dois ensaios foram iguais aos anteriores. Tal foi feito para que a análise dos bio-óleos não fosse afectada pela degradação dos mesmos que ocorre com o passar do tempo.

A análise dos constituintes do bio-óleo foi realizada através de cromatografia gasosa associada à espectrometria utilizando um sistema GC-TOFMS LECO Pegasus III, qual possui uma coluna capilar DB-5.

## 8 – Apresentação, discussão e análise de resultados

### 8.1 – Efeito da temperatura

Sendo a temperatura um dos mais importantes parâmetros de operação que mais afecta o rendimento no processo de HTL, este foi o primeiro parâmetro a ser estudado. As temperaturas analisadas foram 300, 325 e 350°C.

A determinação da temperatura que maximiza rendimento foi realizada com uma razão de massa de 1/10, com um tempo de retenção de 30 min. e N<sub>2</sub> como gás de processo. A tabela 8.1 apresenta as temperaturas médias e pressões relativas médias observadas em cada ensaio.

Tabela 8. 1 - Temperaturas e Pressões médias observadas durante o estudo do efeito da temperatura, para o N<sub>2</sub> como gás de processo.

Temperatura desejada (°C)	Temperatura média do ensaio (°C)	Pressão média do ensaio (psi)
300	301,57	2254,29
325	324,55	2387,10
350	351,19	2400,65

Na figura 8.1 é apresentado o efeito que as diferentes temperaturas têm no rendimento dos diferentes produtos. O bio-óleo variou entre os 32-46% (m/m), o resíduo sólido entre os 7-11% (m/m), a fase aquosa entre os 18-26% (m/m) e o gás entre os 7-9% (m/m).

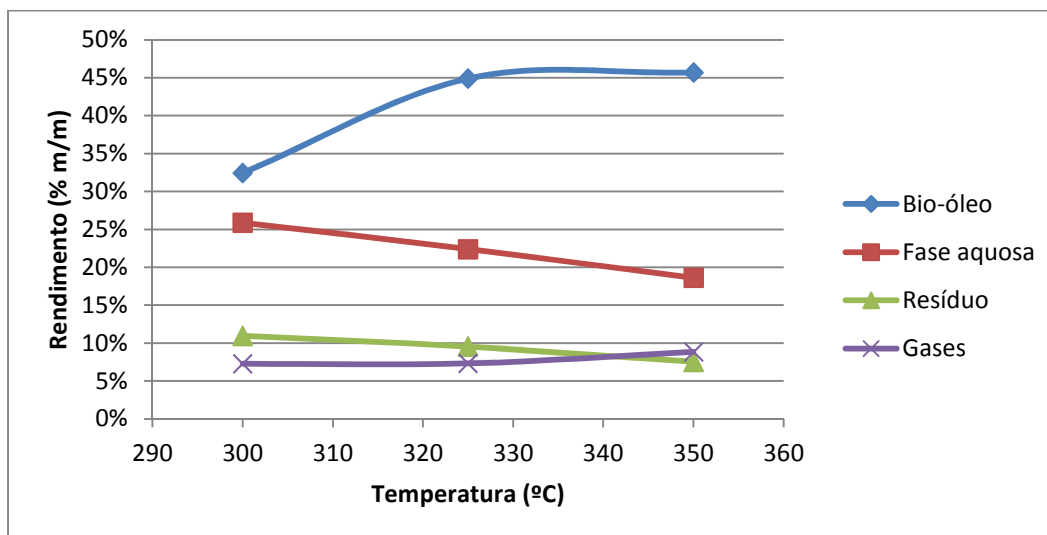


Figura 8. 1 - Efeito da variação da temperatura nos rendimentos obtidos na LHT com um tempo de retenção de 30 min..

O resíduo, com o aumento de temperatura, diminuiu ligeiramente, passando de 11% aos 300°C, para os 7% aos 350°C. Reddy et al. [65] obtiveram a mesma tendência do resíduo produzido por LHT das microalgas *Nannochloropsis gaditana* e *Chlorella sp.* Anastasakis e Ross [53] observaram que com o aumento da temperatura o resíduo diminuía até certo ponto, tal como acontece neste trabalho. No entanto também foi observado que a partir de determinada temperatura o resíduo aumentou. A temperatura a que o resíduo aumenta coincide, normalmente

com a temperatura a que o rendimento de bio-óleo começa a diminuir, devido a reacções de re-polimerização, ciclização, etc.. Yang et al. [51], Zhou et al. [55] e Huang et al. [62] observaram a mesma tendência que Anastasakis e Ross [53].

O rendimento dos gases entre os 300°C e os 325°C manteve-se inalterado, nos 7%. Passando a temperatura para os 350°C o rendimento dos gases aumentou, para os 9%. Na literatura verifica-se que com o aumento da temperatura os rendimentos dos gases aumentam. Essa tendência é constatada nos trabalhos de Xu et al. [52], Anastasakis e Ross [53], e Reddy et al. [65]. É possível que o aumento da quantidade de gases que se verifica na literatura com o aumento da temperatura, não se verifica neste caso devido a margem de erro do medidor de caudal ser elevada para a quantidade de gases produzidos (a unidade mínima de medição é 0,2l o que altera o rendimento dos gases em quase 2 pontos percentuais).

A fase aquosa diminui com o aumento da temperatura de forma quase constante, passando de 26%, aos 300°C para 22% aos 325°C. Aos 350°C, a fase aquosa diminui para os 19%. Anastasakis e Ross [53] e Xu et al. [52] também verificaram a mesma tendência para a fase aquosa.

Os resultados obtidos mostram que o bio-óleo produzido sobe com o aumento da temperatura. Entre os 300°C e os 325°C, o rendimento do bio-óleo aumentou consideravelmente passando dos 32% para os 45%. A partir daí até aos 350°C, o bio-óleo aumentou ligeiramente, atingindo os 46%, de rendimento. Esta tendência de aumento do bio-óleo produzido com o aumento da temperatura é concordante com a literatura existente. Na literatura, o bio-óleo aumenta com o aumento de temperatura até atingir um máximo. Aumentando mais a temperatura, a quantidade de bio-óleo produzido diminuiu. Por exemplo, Anastasakis e Ross [53] verificaram que a quantidade de bio-óleo obtido a partir da LHT de *Laminaria Saccharina* aumentou dos 250°C até aos 350°C, tendo sido obtido um rendimento máximo de 19 %. Aumentando a temperatura até aos 370°C foi verificado que o bio-óleo diminuía. No trabalho realizado por Xu et al. [52], usando *Enteromorpha prolifera* foi verificado que o rendimento do bio-óleo aumentou dos 17% aos 250°C para os 32% a uma temperatura de 370°C e com aumento da temperatura até aos 390°C, o bio-óleo diminuiu. É possível que também se verificaria essa tendência neste trabalho se uma temperatura acima dos 350°C fosse testada. Também é possível que a temperatura que maximiza a produção de bio-óleo esteja entre 325-350 °C. A diminuição verificada nesses dois trabalhos ocorre devido a reacções secundárias de re-polimerização, ciclização, etc., aumentando o resíduo e reacções de *cracking*/partição, etc, que aumentam os gases.

Apesar das tendências dos rendimentos dos diferentes produtos com o aumento da temperatura ser a expectável, se os rendimentos dos diferentes produtos forem somados para cada temperatura (tabela 8.2) verifica-se que os valores obtidos ultrapassam o máximo valor teórico que se obteria através da soma dos rendimentos, ou seja, menos de 39% (100% - %humidade da macroalga), demonstrando que em termos quantitativos estes rendimentos estão demasiado altos, sendo que este problema parece resultar principalmente dos rendimentos da fase aquosa e do bio-óleo, e em especial nesta última fracção, onde para as temperaturas de 325°C e 350°C o rendimento ultrapassa os 39%.

Tabela 8. 2 - Soma dos diferentes rendimentos para as temperaturas estudadas.

Temperatura (°C)	Rendimento (m/m)
300	77%
325	84%
350	81%

Na fracção da fase aquosa, o motivo deste problema é fácil de identificar. Durante a separação, no rotavapor, verificou-se a formação/condensação de gotas de água nas paredes do balão que não foram possíveis de remover. O que fez aumentar o peso da fracção aquosa e consequentemente do rendimento. Também existe a possibilidade de que a água não foi totalmente evaporada da fase aquosa.

No caso do bio-óleo o motivo para a formação deste problema é incerto. Aqui a causa do problema poderá estar relacionado com erros experimentais como por exemplo permitiu-se a passagem de alguma quantidade de água para o bio-óleo, durante a separação do bio-óleo e da fase aquosa na ampola de decantação, sendo que esta água não pode ser evaporada do bio-óleo no rotavapor devido a temperatura utilizada ser demasiado baixa e a pressão demasiado alta durante a separação do DCM e do bio-óleo, para retirar a água ou o tempo de evaporação no rotovapor ter sido demasiado curto, o que faz com que exista DCM no bio-óleo que não foi evaporado, etc. Outra hipótese poderá ser a formação de uma mistura azeotrópica entre o DCM e alguns dos produtos do bio-óleo, dificultando a separação do DCM e do bio-óleo.

Apesar do problema com os rendimentos destas fracções, foi assumido que estes não eram afectados para a escolha das condições ideais de produção de bio-óleo. Assim sendo, escolheu-se os 325°C como a temperatura ideal para produção de bio-óleo. Apesar de a temperatura a que se obtém o rendimento máximo de bio-óleo ser os 350°C, escolheu-se a temperatura de 325°C devido a diferença entre os rendimentos obtidos entre os 325°C e os 350°C ser muito pequena (aprox. 1%) e a energia gasta aos 325°C ser menor que aos 350°C.

## 8.2 – Efeito do tempo de retenção

Tendo os 325°C sido escolhidos como a temperatura óptima para a produção de bio-óleo, procedeu-se a optimização do tempo de retenção, tendo sido os tempos estudados 15, 30 e 60 minutos. Na tabela 8.3 estão apresentadas as temperaturas médias e pressões relativas médias dos diferentes ensaios. A figura 8.2 apresenta os rendimentos obtidos para os diferentes produtos produzidos em função do tempo de retenção.

Tabela 8. 3 - Temperaturas e Pressões médias observadas durante o estudo do efeito do tempo de retenção.

Tempo de retenção (min)	Temperatura média do ensaio (°C)	Pressão média do ensaio (psi)
15	323,38	2368,75
30	324,55	2387,10
60	325,72	2415,25

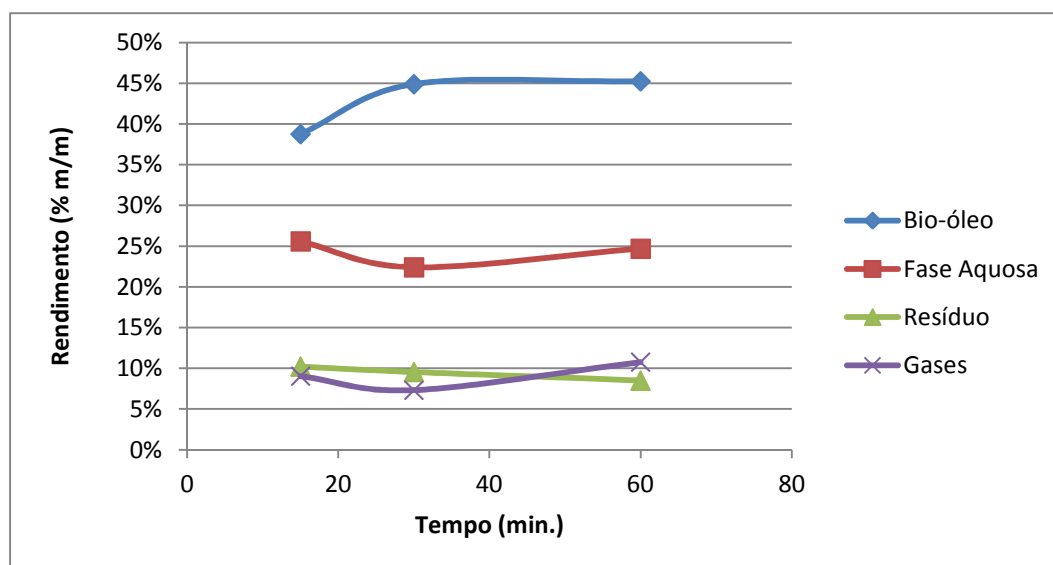


Figura 8. 2 - Efeito da variação do tempo de retenção nos rendimentos obtidos na LHT com uma temperatura de 325°C.

A partir da figura 8.2 é possível verificar que o rendimento do bio-óleo aumentou, numa fase inicial, com o aumento do tempo de retenção. Este passou dos 39% aos 15 min. para os 45% aos 30 min. Aumentando o tempo de retenção dos 30 min. para os 60 min. foi observado que o rendimento de bio-óleo mantinha-se praticamente inalterado. Na literatura verifica-se que o bio-óleo aumenta com o aumento do tempo de retenção até atingir um máximo, a partir do qual o rendimento de bio-óleo diminui ou estagna. Xu et al. [52] observaram que o rendimento do bio-óleo aumentou entre os 10 min e 40 min. A partir dos 40 min o rendimento diminuiu com o aumento do tempo de retenção até aos 120 min. Esta diminuição ocorre devido a reacções de *cracking* e re-polimerização dos compostos do bio-óleo, formando gases e resíduo. Li et al. [56] também constataram que o rendimento do bio-óleo produzido a partir da macroalga *Sargassum patens* aumenta até aos 15 min e depois até aos 90 min de tempo de retenção se verifica a diminuição do rendimento do bio-óleo. Zhou et al. [55] e Huang et al. [62] obtiveram a mesma tendência que se verifica neste trabalho, ou seja, aumento do rendimento do bio-óleo e depois estagnação, com o aumento do tempo de retenção.

A fase aquosa diminuiu dos 26%, aos 15 min, para 22%, aos 30 min, e depois aumentou para os 25%, para um tempo de retenção de 60 min. Esta tendência não se verifica na literatura disponível, possivelmente afectada pelas gotas de água que se formaram nas paredes do balão. Na literatura verifica-se que o rendimento da fase aquosa aumenta para baixos tempos de retenção e depois a partir de certo ponto diminui ou estabiliza. Li et al. [56] observaram que a fase aquosa da LHT da macroalga *Sargassum patens* aumentava até aos 60 min e depois diminuía entre os 60 e 90 min. Anastasakis e Ross [53] observaram, na LHT da *Laminaria Saccharina*, o mesmo comportamento que no trabalho de Li et al. [56]. No trabalho de Anastasakis e Ross, a fase aquosa aumenta entre os 15 e 30 min e depois diminui até aos 120 min. Zhou et al. [55] e Xu et al. [52] obtiveram a mesma tendência para a fase aquosa.

O rendimento de gases apresenta a mesma tendência que a fase aquosa. Primeiro diminui com o aumento do tempo de retenção (9% aos 15 min. para os 7% aos 30 min.) e depois aumenta com o aumento do tempo de retenção (tendo atingido aos 60 min. um rendimento de 11%). Li et al. [56] verificaram a mesma tendência para o rendimento dos gases que se observa neste trabalho. Xu et al. [52] observaram o aumento do rendimento dos gases com o aumento do tempo de retenção.

O resíduo diminui com o aumento do tempo de retenção, passado dos 10% aos 15 min. para os 8% aos 60 min. No trabalho de Xu et al. [52] foi observado que o rendimento do resíduo diminuía dos 30,2% aos 10 min para os 9,5% aos 60 min aumentando o tempo de retenção até 120 min observou-se um ligeiro aumento do resíduo, devido a reacções de re-polimerização. Tendo em conta os resultados obtidos por Xu et al., é possível que aumentando o tempo de retenção neste trabalho o resíduo sólido aumentaria.

Tal como aconteceu com o estudo do efeito da temperatura, a soma dos rendimentos ultrapassam o rendimento máximo teórico que se obtém a partir da soma destes. Como aconteceu no caso da temperatura a fase aquosa e em especial o bio-óleo são os principais causadores desta discrepância. A tabela 8.4 apresenta a soma dos rendimentos para os diferentes tempos de retenção.

Tabela 8. 4 - Soma dos diferentes rendimentos para os tempos de retenção estudados.

Tempo de retenção (min.)	Rendimento (m/m)
15	84%
30	84%
60	89%

Assim como aconteceu para a escolha da temperatura ideal para a formação de bio-óleo, ignorou-se que existiam problemas com os rendimentos obtidos, na escolha do tempo de retenção escolhido.

O tempo de retenção escolhido foi 30 minutos. Os 30 minutos foram escolhidos em vez dos 60 minutos devido a diferença entre os rendimentos não ser significativa e assim utilizando um tempo de retenção menor o consumo de energia é menor.

### 8.3 – Efeito da Hidrogenação/ Efeito do H<sub>2</sub> como gás de processo

Tendo sido identificado as óptimas condições para a produção de bio-óleo numa atmosfera de N<sub>2</sub>, procedeu-se a realização da LHT numa atmosfera de H<sub>2</sub> a diferentes temperaturas, e foi feita a comparação com os resultados obtidos utilizando o N<sub>2</sub> como gás de processo. As temperaturas testadas foram as mesmas que no caso do N<sub>2</sub>. O tempo de retenção usado foi 30 min e a razão biomassa /água foi de 10% (7g de biomassa/70 ml de água). Na tabela 8.5 estão apresentadas as temperaturas e pressões médias observadas em cada ensaio.

Tabela 8. 5 - Temperaturas e Pressões médias observadas durante o estudo do efeito da temperatura, para o H<sub>2</sub> como gás de processo.

Temperatura desejada (°C)	Temperatura média do ensaio (°C)	Pressão média do ensaio (psi)
300	300,62	1855,17
325	325,11	2027,78
350	353,55	2446,21

A figura 8.3 apresenta a comparação do efeito que a temperatura tem sobre os rendimentos do bio-óleo para os diferentes gases de processo.

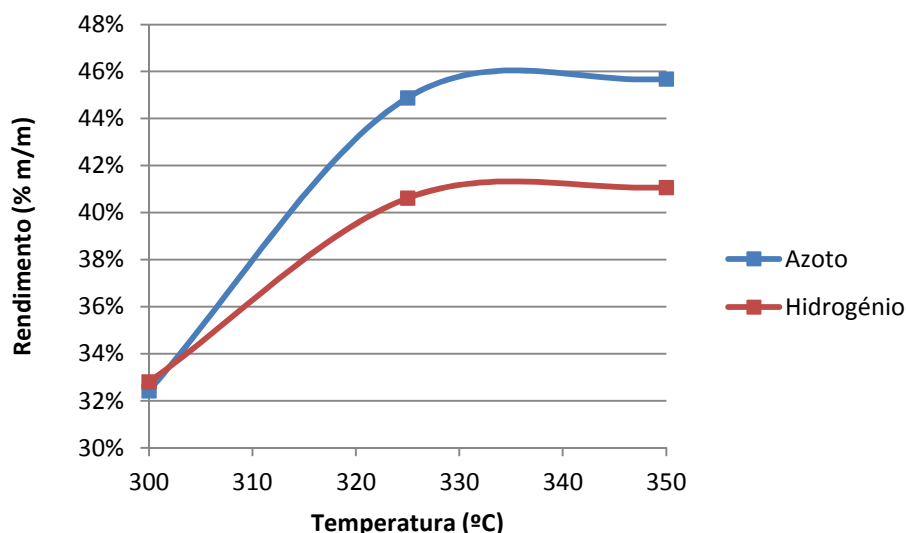


Figura 8.3 - Rendimentos dos bio-óleos a diferentes temperaturas e diferentes gases ( $N_2$  e  $H_2$ ).

Através da figura 8.3, é possível verificar que o rendimento de bio-óleo produzido por LHT utilizando  $H_2$  como gás de processo apresenta o mesmo comportamento, com o aumento da temperatura, que o rendimento do bio-óleo, quando o gás de processo é o  $N_2$ . Entre os 300-325°C o bio-óleo aumenta consideravelmente passando dos 33% para os 40%. Depois entre os 325-350°C, o rendimento do bio-óleo aumenta ligeiramente para os 41%. O mesmo comportamento do rendimento do bio-óleo com o aumento da temperatura usando diferentes gases de processo foi observado por Yin et al. [86]. Nesse trabalho, foi observado que o ar,  $N_2$ , CO e  $H_2$  como gases de processo, entre as temperaturas 290-330°C apresentavam a mesma tendência com o aumento da temperatura. Verificava-se para todos os casos o aumento do rendimento do bio-óleo até aos 310°C e depois diminuía. Zhang et al. [94] também verificaram que entre os 240°C e os 300°C os rendimentos dos bio-óleos produzidos apresentavam o mesmo comportamento, para  $H_2$  e  $N_2$ .

Comparando o rendimento do bio-óleo entre os dois gases de processo verifica-se que aos 300°C o  $H_2$  produziu ligeiramente mais bio-óleo. Aos 325°C e aos 350°C, o  $N_2$  como gás de processo obteve um rendimento de bio-óleo consideravelmente superior, como se pode ver na figura (aos 325°C com  $N_2$  obteve-se 45% e com o  $H_2$  obteve-se 40%, enquanto aos 350°C o  $N_2$  obteve um rendimento de 46% e o  $H_2$  um rendimento de 41%). Os resultados obtidos aos 325°C e os 350°C contrariam a maioria da literatura, na qual se verifica melhorias no rendimento do bio-óleo. Yin et al. [86] observaram que o CO e  $H_2$  obtiveram sempre um maior rendimento que o ar e  $N_2$  na LHT de estrume de gado a diferentes temperaturas tendo os máximos rendimentos sido 49%, 45%, 38% e 28%, para o CO,  $H_2$ ,  $N_2$  e ar, respectivamente, atingidos aos 310°C. Matsui et al. [87] utilizando como solventes tolueno e 1-metinaftaleno, e sem catalisadores, observaram que o  $N_2$  como gás de processo produzia 52 % de bio-óleo e o  $H_2$  produzia 54%, no caso do tolueno e para o 1-metilnaftaleno, o  $N_2$  e  $H_2$  como gases processo obtiveram rendimentos de bio-óleo muito aproximados (~54%). Zhang et al. [94] verificaram a diferentes temperaturas que a troca de  $N_2$  por  $H_2$ , como gás de processo levou a aumentos do rendimento do bio-óleo produzido, não superiores a 4%.

Esta discrepância entre os resultados obtidos e a literatura, para o caso das temperaturas de 325°C e 350°C, pode ser resultado da utilização de diferentes biomassas (tal como referido nenhum dos trabalhos encontrados que faz o estudo dos efeitos dos gases redutores usa macroalgas), diferentes condições testadas e diferentes metodologias utilizadas.

Apesar dos resultados é infelizmente impossível concluir a partir dos rendimentos do bio-óleo, se para a LHT da macroalga *Fucus vesiculosus* a utilização de  $H_2$  como gás de processo provoca alterações aos rendimentos do bio-óleo devido ao facto dos mesmos tal como referido anteriormente estarem inflacionados (tabela 8.6) com a presença de DCM ou água. Aliás esta pode ser a principal causa para a discrepância que se verifica quando se compara com a literatura existente (onde a produção normalmente aumenta). No entanto, se a causa deste inflacionamento da fracção do bio-óleo for a formação de uma mistura azeotrópica entre o DCM e o bio-óleo, os resultados obtidos apesar de não permitirem retirar uma conclusão quanto ao efeito que a mudança de  $N_2$  para  $H_2$ , como gás de processo, têm sobre o rendimento, podem indicar que teve efeito na composição do bio-óleo. Se tal hipótese for verdadeira, o menor rendimento obtido às temperaturas de 325°C e 350°C, podem indicar que a utilização de hidrogénio como gás de processo diminui os compostos que em conjugação com o DCM formam uma mistura azeotrópica, sendo que a diminuição desses compostos na presença do hidrogénio ocorre só acima dos 325°C.

Tabela 8. 6 - Comparação entre a soma dos rendimentos dos diferentes produtos em cada ensaio e a soma máxima teórica dos rendimentos.

Temperatura	300°C	325°C	350°C
Soma dos rendimentos para $N_2$ (m/m)	77%	84%	81%
Soma dos rendimentos para $H_2$ (m/m)	71%	73%	75%

Quanto a fase aquosa entre os 300°C e os 325°C, mantêm-se quase constante com um rendimento de 23%. Entre os 325°C e os 350°C o rendimento diminui para os 19%, como é visível na figura 8.4. Comparando os resultados obtidos para ambos os gases, observa-se que entre os 325°C e os 350°C, a tendência de diminuição com o aumento de temperatura é relativamente igual, sendo que os valores dos rendimentos obtidos são muito aproximados, sendo que as diferenças são negligenciáveis. Entre a temperatura de 300°C e 325°C, como se pode ver no mesmo gráfico a tendência não é igual e existe uma diferença considerável entre os rendimentos do bio-óleo produzido com os diferentes gases a temperatura de 300°C, quando comparado com as outras duas temperaturas. A razão para tal é incerta. Uma possível hipótese pode ser uma menor quantidade de água ficou dentro do balão com a fase aquosa para o ensaio com  $H_2$ .

Em relação aos resíduos, foi observado que o rendimento entre os 300°C e os 325°C manteve-se inalterado (9%) e que passando para os 350°C, o rendimento de resíduo diminuiu para os 7%. Comparando com os rendimentos de resíduo com  $N_2$  verifica-se uma situação equivalente a da fase aquosa, ou seja, entre os 325°C e os 350°C, ocorre a mesma tendência de diminuição do rendimento e os valores são muito aproximados e entre os 300°C e os 325°C, para o  $H_2$  o rendimento mantêm-se e para o  $N_2$  diminui. Tendo em conta os resultados obtidos conclui-se que entre as temperaturas de 325°C e 350°C a introdução de  $H_2$  como gás de processo não diminuiu a formação de resíduo por re-polimerização de radicais livres, sendo também possível que o resíduo seja constituído, em todos os casos, quase exclusivamente pelas cinzas da macroalga. À temperatura de 300°C, a causa do menor rendimento de resíduo no caso com  $H_2$ , é incerta, podendo ser resultado de erros experimentais e maiores perdas, do tipo de biomassa usada, etc..

Zhang et al. [94] observaram que aos 240°C e 260°C, a substituição de  $N_2$  por  $H_2$  não diminuiu o resíduo e as temperaturas de 280°C e 300°C observou-se uma ligeira diminuição do resíduo. Yin et al. [86] no estudo do efeito de diferentes pressões e tempos de retenção usando



$N_2$  ou  $H_2$ , verificaram que o resíduo diminuía em todos os casos quando se trocava o  $N_2$  por  $H_2$ , na LHT de estrume. Wang et al. [91] obtiveram menos resíduo em uma atmosfera de  $H_2$  em comparação com Ar, CO e *syngas*, quando usaram tetralina e tolueno como solvente. Quando não usaram solvente obtiveram mais resíduo que nos outros gases. Li et al. [90] verificou uma ligeira subida no resíduo produzido a partir da microalga *N. salina* e uma subida considerável para a vermicompostagem, no entanto, no trabalho de Li et al. as condições de ensaio foram diferentes (a LHT com  $H_2$  foi realizada com um catalisador de Ni-Mo/ $Al_2O_3$ ).

Quanto ao rendimento dos gases, entre os 300°C e 325°C verificou-se um aumento do rendimento dos 7% para os 9%. Aumentando a temperatura para os 350°C houve uma ligeira diminuição no rendimento dos gases passando para os 8%. Estes resultados são muito aproximados entre si para as diferentes temperaturas, sendo que estas diferenças resultam possivelmente da margem de erro do medidor de caudal. Comparando com o caso em que se utilizou o  $N_2$  como gás de processo verifica-se que a tendência não é igual no entanto as diferenças entre os rendimentos para os diferentes gases a mesma temperatura são negligenciáveis.

Na literatura existem resultados contraditórios. Wang et al. [91] obtiveram menores quantidades de gases usando  $H_2$  como gás de processo, quando comparando com o Ar, CO e *syngas*. Zhang et al. [94] verificam um grande aumento na produção de gases.

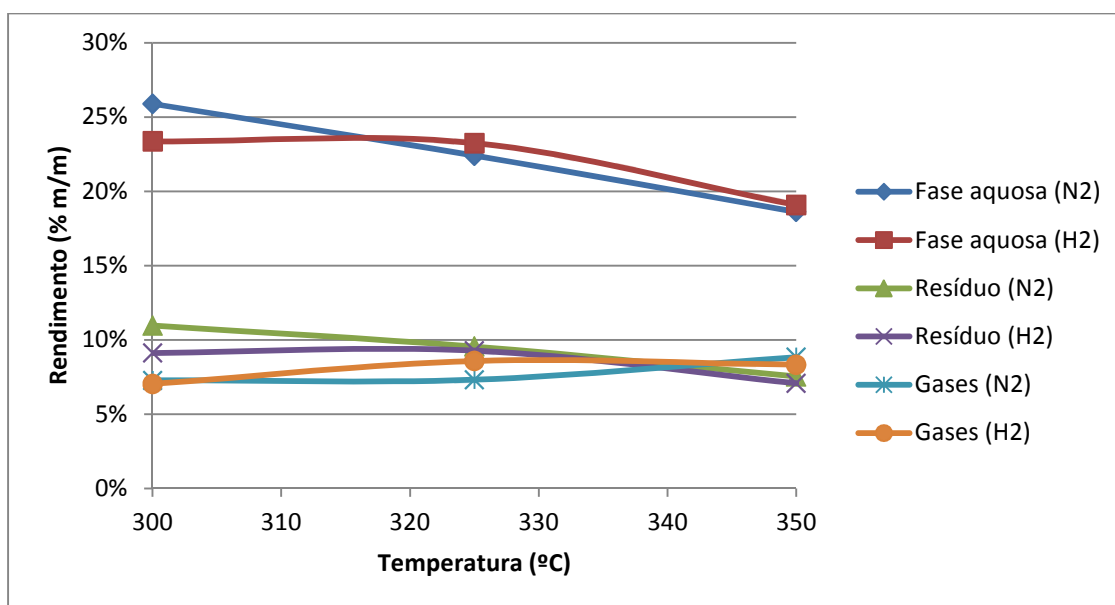


Figura 8. 4 - Rendimentos da fase aquosa, resíduo e gases para diferentes temperaturas e gases de processo ( $N_2$  e  $H_2$ ).

#### 8.4 - Efeito da hidrogenação na composição dos bio-óleos

Para estudar os efeitos que a substituição de  $N_2$  por  $H_2$  tinha sobre a composição do bio-óleo procedeu-se a realização de dois novos ensaios, à temperatura e tempo de retenção que foram considerados ideais (325°C e 30 min.). Na tabela 8.7 encontra-se a média de temperatura e pressão para cada um desses ensaios.

Tabela 8. 7 - Temperaturas e Pressões médias observadas durante o estudo da composição dos bio-óleos produzidos usando os diferentes gases de processo (temperatura de 325°C e tempo de retenção de 30 min.)

Gás de processo	Temperatura média do ensaio (°C)	Pressão média do ensaio (psi)
N <sub>2</sub>	324,90	2326,45
H <sub>2</sub>	324,94	2164,84

Depois dos ensaios realizados, procedeu-se a análise da composição dos bio-óleos obtidos por cromatografia gasosa e espectrometria de massa. A tabela 8.8 apresenta os compostos identificados em ambos os bio-óleos e a figura 8.5 apresenta o espectro cromatográfico total dos bio-óleos onde estão apresentados muito provavelmente os produtos mais abundantes identificados para cada caso (os dois picos na proximidades do 0 s são o solvente usado, DCM). Deve-se referir que a cromatografia gasosa e espectrometria de massa, para identificar os compostos utiliza métodos probabilísticos, ou seja, a cromatografia gasosa não identifica um composto como sendo certo que o seja, apenas indica que é provável que o seja, com base nas bases de dados disponíveis. Para além disso, devido a grande quantidade de compostos que foram produzidos, existe sobreposição de picos dificultando ainda mais a identificação dos compostos.

Através da tabela 8.8 é possível ver que os compostos oxigenados incluem cetonas, ésteres, fenóis, ácidos gordos, álcoois e outros compostos com O. Nos compostos azotados estão incluídos pirroles, índoles, pirazinas e outros compostos que contêm azoto. Por último, estão os hidrocarbonetos que incluem alcanos, alcenos, alcinos e compostos cíclicos.

Tabela 8. 8 - Compostos identificados nos bio-óleos produzidos a 325°C, 30 min., usando N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>

Compostos oxigenados	2-metil-2-ciclopentanona
	Gama-butirolactona
	3-metil-2-ciclopentanona
	Fenol
	2,3,4-trimetil-2-ciclopentan-2-ona
	O-Crecol
	2-acetonilciclopentanona
	Benzilacetona
	Ácido tetradecanoico
	Eicosanol
	Ácido palmítico
	Ftalato de di-2-etilhexilo/ DEHP
Compostos azotados	Butilpirrole
	1,3,5-triazina
	Dimetilpirrole
	5,6,7-trimetil -1H-indole

Hidrocarbonetos	Octino
	3-metil-1,4-pentadieno
	Undecino
	Cicloheptatrieno
	Tetralina
	Pentadeceno
	Pentadecano
	Eicoseno
	Eicosano
	Heneicosano
	Dodocosano
	Tricosano
	Tetracosano
	Pentacosano
	Hexacosano
	Heptacosano
	Octacosano
	Nonacosano

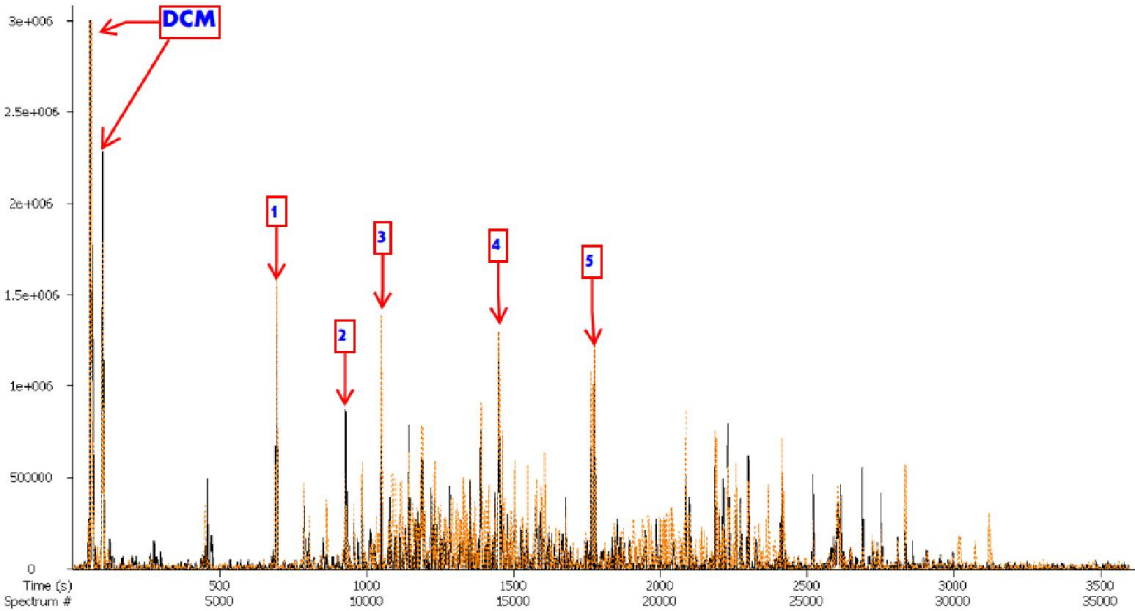


Figura 8. 5 - Espectro absoluto dos bio-óleos produzidos com os diferentes gases de processo. Linha sólida a preto representa ensaio com o H<sub>2</sub> e a linha laranja tracejada representa o ensaio com o N<sub>2</sub>.

As cetonas e os compostos fenólicos resultam na sua maioria da conversão de polissacarídeos e celulose através de reacções de hidrólise, desidratação, ciclização, etc. [36, 55, 57].

Os ácidos gordos (ácido tetradecanóico, ácido palmítico) resultam da hidrólise dos lípidos. Estes no entanto podem ser formados a partir de outras substâncias, isto foi reportado na LHT de serradura (que não contém lípidos), onde foi detectado no bio-óleo ácido palmítico [95].

A maioria dos hidrocarbonetos de cadeia linear deverá ser resultado de reacções de descarboxilação, hidrodesoxigenação, dos ácidos gordos. Estes também podem formar outros tipos de hidrocarbonetos, como aromáticos por aromatização, etc. [36, 57, 72].

Os pirroles, índoles e pirazinas são formados possivelmente pelas reacções de Maillard, entre os aminoácidos resultantes da hidrólise das proteínas e os produtos resultantes da degradação dos hidratos de carbono [35, 57].

Este tipo de compostos é típico na LHT, tendo sido identificados também nos trabalhos de Zhou et al. [55], Li et al. [56], Yan et al.

A partir do gráfico 8.5 é possível ver que os principais picos dos dois ensaios usando diferentes gases de processo são quase os mesmos. Para o  $N_2$ , temos 3-metil-2-ciclopentanona, Undecino, um pico aos 1450 s cujo composto representativo não foi identificado e Pentadecano (identificados na figura com os números 1,3,4 e 5, respectivamente). Para o caso do  $H_2$ , identificou-se como sendo os principais compostos 3-metil-2-ciclopentanona, o pico aos 1450 s que não foi identificado, Pentadecano, 3-metil-1,4-pentadieno (identificados na figura como 1,3,4 e 2, respectivamente). Apesar de não se poder fazer uma comparação quantitativa entre os diferentes ensaios, pois não foi feita a calibração para realizar a quantificação usando a cromatografia gasosa e espectrometria de massa, se existirem diferenças consideráveis na altura dos picos, é provável que o pico mais alto representa uma maior quantidade do composto. Assim sendo a partir do gráfico 8.5 observa-se que para ambos os gases de processo, muito provavelmente o produto principal foi uma cetona cíclica resultante provavelmente dos hidratos de carbono. Os restantes picos principais, com excepção de um (1450 s) que não foi identificado são hidrocarbonetos, a maioria resultante provavelmente dos lípidos, em especial os de cadeia linear, o que é concordante com a relativa elevada abundância de lípidos que existe na macroalga usada e tendo em conta que a maioria dos produtos resultantes da hidrólise dos lípidos irá parar ao bio-óleo. Também os dois ácidos gordos identificados, são resultantes dos lípidos.

Comparando com a literatura disponível, Li et al. [56], na LHT da macroalga castanha *Sargassum Patens*, também obtiveram como produtos principais compostos oxigenados (na forma de álcool etílico e epoximetileneciclohexano) e hidrocarbonetos (na forma 2,5-Octadieno).

Observando a figura 8.5 é possível ver que a utilização de  $N_2$  ou  $H_2$  tem influência sobre a composição dos bio-óleos. Apesar de não se poder saber a quantidade de cada composto produzido, se comparamos em termos de proporcionalidade com outros picos do mesmo ensaio, é possível retirar-se alguns pontos interessantes. Por exemplo, utilizando o  $N_2$  é possível ver que pentadeceno possui um pico muito próximo ao do pentadecano, enquanto para o caso do  $H_2$  o pentadecano possui um pico consideravelmente superior ao pentadeceno. Isto pode indicar que através de hidrogenação ocorreu a saturação do pentadeceno. Também é possível que a formação do pentadeceno tenha diminuído. Na mesma figura é possível ver também a existência de picos, quando se usa um dos gases como gás de processo que não existem quando se usa o outro, por exemplo entre os 2000 e os 2100, para o  $N_2$ , como gás de processo existem diversos picos que não surgiram quando o  $H_2$  foi usado. Também é possível ver que o Undecino que era para o  $N_2$ , um dos 4 principais picos e para o bio-óleo produzido com  $H_2$  como gás de processo, deixa de o ser. É possível que este seja o resultado da re-polimerização de hidrocarbonetos mais leves ou de outros compostos que a presença de  $H_2$  tenha impedido de ocorrer com tanta frequência. Outra hipótese é a identificação deste produto tenha sido mal feita pela

cromatografia gasosa e espectrometria de massa, sendo este composto por exemplo um composto que possui heteroátomos que poderão ter sido removidos na presença do  $H_2$ . Olhando para a figura 8.6, que apresenta o gráfico de espectrometria de massa referente, normalmente, aos hidrocarbonetos lineares (apesar deste gráfico ser utilizado para a identificação de hidrocarbonetos lineares, não significa que não existam outros compostos que possam ser identificados neste gráfico) pode observar-se que aos 780 s, o Undecino, não estava presente, apoiando a hipótese de que este composto não foi correctamente identificado.

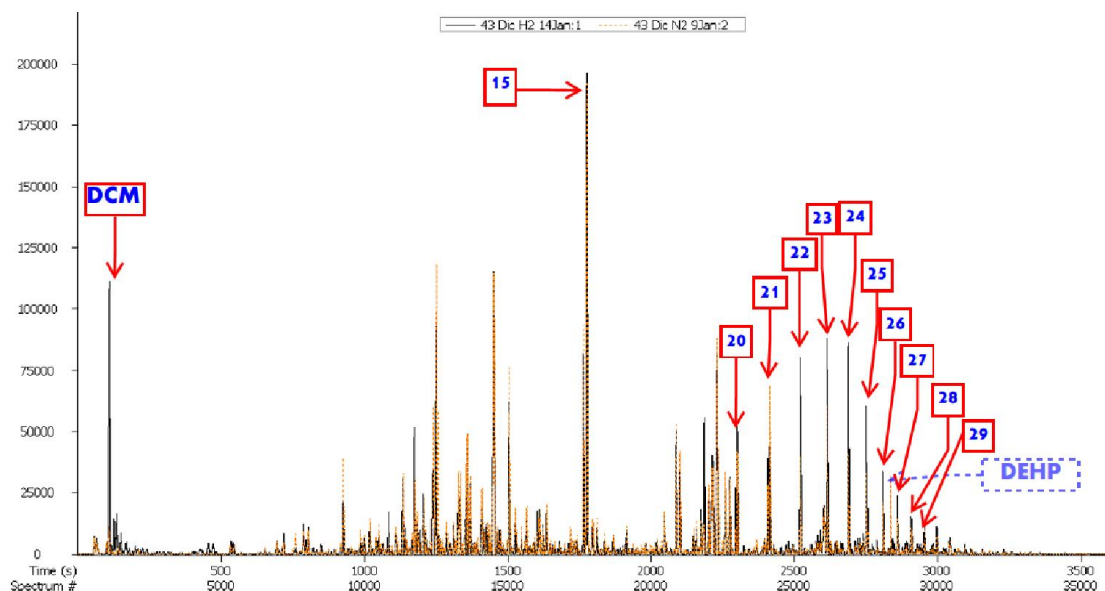


Figura 8. 6 – Espectro dos bio-óleos produzidos com os diferentes gases de processo apresentando os picos referentes aos hidrocarbonetos lineares. Linha sólida a preto representa ensaio com o  $H_2$  e a linha laranja tracejada representa o ensaio com o  $N_2$ . Números representam o número de carbonos na cadeia.

Para além disso nesta figura é possível verificar-se que possivelmente a maioria dos hidrocarbonetos de cadeia linear encontram-se entre o  $C_{15}$  e o  $C_{29}$  sendo também visível que a partir do Pentadecano ( $C_{15}$ ) com o aumento da cadeia de carbonos, menor será a quantidade de hidrocarbonetos. Esta diminuição não é surpreendente, pois com o aumento do tamanho molecular, maior será a probabilidade de um composto possuir um heteroátomo. O mesmo também acontece no petróleo [88]. Outra hipótese para tal poderá ser uma menor quantidade de ácidos gordos (que muito provavelmente originaram estes hidrocarbonetos) com o aumento do número de C da cadeia desses.

Também atendendo a altura dos picos das figuras 8.6 é possível ver que entre os  $C_{20}$  e  $C_{29}$  para o caso em que se usa  $H_2$  é provável que a produção destes hidrocarbonetos aumente, quando comparando com o  $N_2$ . É possível que estes hidrocarbonetos sejam produzidos a partir de triglicéridos ou ácidos gordos através da hidroxidação destes compostos, o que com a maior presença de  $H_2$  permite uma maior quantidade de triglicéridos e ácidos gordos sejam transformados em hidrocarbonetos. Outra hipótese para a possível maior produção destes hidrocarbonetos lineares poderá ser a estabilização de radicais livres que poderiam ligar-se a estes hidrocarbonetos reduzindo assim a sua quantidade final.

Em termos da existência de compostos neste gráfico que não existem nos dois ensaios verifica-se que existe pequenas diferenças no geral. O único composto que foi identificado encontra-se aos 2830 s para o  $N_2$  e que não existe quando se usou  $H_2$  como gás de processo. Apesar deste composto estar presente no gráfico 8.6, o que indicaria que seria um

hidrocarboneto linear, este composto foi identificado como sendo um composto oxigenado constituído por um anel de benzeno com duas cadeias lineares de esteres, designado DEHP. Este composto é produzido na indústria dos plásticos, através de esterificação do Anidrido ftálico com o álcool 2-etilhexanol [96]. É possível que a utilização de  $H_2$  como gás de processo tenha impedido a formação de um dos produtos iniciais (como por exemplo ciclização que poderá ter formado o Anidrido, etc.) ou terá alterado o caminho de reacção destes dois produtos (por exemplo através de hidrodesoxigenação os dois produtos formaram outros compostos). Também é possível que o DEHP tenha sido formado através da reacção de outros compostos completamente diferentes que a presença de  $H_2$  tenha impedido de ocorrer, como por exemplo a re-polimerização de radicais livres.

A partir da figura 8.7 que apresenta o gráfico cromatográfico normalmente referente aos compostos aromáticos é possível ver que parece existir uma diminuição geral da quantidade destes compostos quando se usa  $H_2$ .

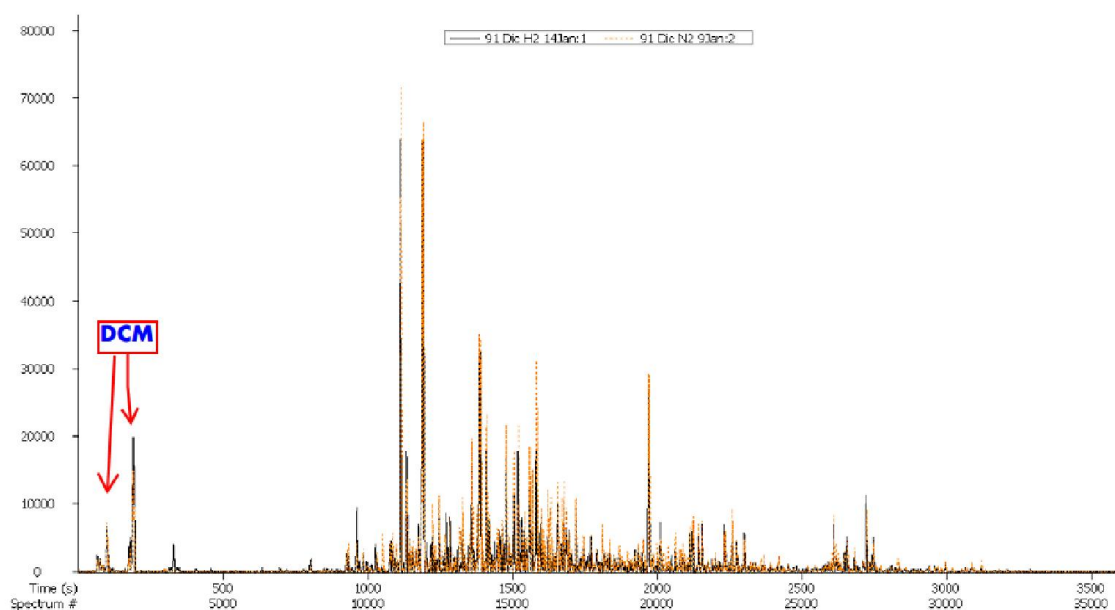


Figura 8. 7 - - Espectro dos bio-óleos produzidos com os diferentes gases de processo apresentando os picos referentes aos hidrocarbonetos aromáticos. Linha sólida a preto representa ensaio com o  $H_2$  e a linha laranja traceja representa o ensaio com o  $N_2$ .

Por último, á que referir ainda que a cromatografia gasosa e espectrometria de massa só consegue analisar a parte do bio-óleo que tenha um ponto de evaporação inferior ou igual a temperatura máxima que o aparelho de análise consegue produzir e portanto e admitindo que o bio-óleo produzido nestes ensaios possui um perfil de destilação similar aos apresentados na tabela 4.2 na secção 4.1 desta tese, quase metade do bio-óleo não pode ser analisado.

## 9 – Conclusão

As algas têm sido apontadas como sendo os biocombustíveis de 3ª geração, podendo resolver os problemas associados as gerações anteriores.

A LHT é um processo termoquímico no qual a biomassa é convertida fisicamente e quimicamente, a altas temperaturas e pressões, na presença de água, e em um ambiente sem  $O_2$ , pressurizado com um gás, normalmente inerte, como  $N_2$ , em bio-óleo, resíduo sólido, compostos solúveis em água, designados fase aquosa, e gases.

Este processo é adequado para a produção de biocombustíveis a partir da biomassa, especialmente algas. Ao contrário dos processos convencionais de transesterificação e fermentação a LHT, consegue converter todos os compostos orgânicos da biomassa em combustível e outros químicos, e não só os lípidos ou hidratos de carbono, fazendo com que seja possível usar diferentes tipos de biomassa e não só biomassa rica nesses compostos (apesar de a quantidade e composição do bio-óleo produzido depender da composição e distribuição quantitativa dos compostos da biomassa). A pirólise também possui esta característica, no entanto esta só pode usar biomassa seca aumentando os gastos energéticos com a vaporização da água, o que é um grande constrangimento ao uso da pirolise na produção de biocombustíveis a partir de algas, pois estas possuem elevadas quantidades de humidade.

O objectivo deste trabalho consistiu em estudar os efeitos que a hidrogenação/ gases redutores tem sobre o bio-óleo e restantes produtos resultantes da LHT utilizando parâmetros iguais e como biomassa uma macroalga (*fucus vesiculosus*), algo que ainda não existiam trabalhos feitos.

Primeiramente estudou-se o efeito que a temperatura e tempo de retenção tinha sobre os rendimentos usando como gás de processo  $N_2$ , de forma a identificar quais as condições ideais de produção de bio-óleo.

As temperaturas estudadas foram 300, 325 e 350°C, verificou-se que com o aumento de temperatura o rendimento de bio-óleo aumentou, tendo atingido os 46% aos 350°C. Apesar de o máximo ter sido atingido aos 350°C, a temperatura de 325°C foi escolhida como sendo a ideal, pois a diferença entre os rendimentos é reduzida (~1%) e a diferença de gasto energético não seria compensado pelo reduzido aumento de rendimento. Os tempos de retenção estudados foram 15, 30 e 60 min.. O rendimento máximo de bio-óleo foi 45% tendo sido obtido aos 30 e 60 min.. Tendo em conta que os gastos energéticos seriam menores, os 30 min. foram escolhidos como o tempo de retenção ideal.

Seguidamente foi estudado o efeito que a hidrogenação ou utilização de  $H_2$  como gás de processo tem sobre os rendimentos do bio-óleo e restantes produtos a diferentes temperaturas (330, 325 e 350°C) e comparou-se com os resultados obtidos com o  $N_2$ . Foi observado que aos 300°C, o rendimento de bio-óleo era ligeiramente superior quando era usado o  $H_2$ , como gás de processo e era inferior nas outras duas temperaturas estudadas, se bem que o rendimento de bio-óleo, usando  $H_2$  como gás de processo, tinha a mesma tendência com o aumento de temperatura para o caso de  $N_2$ . Apesar destas diferenças no rendimento obtido infelizmente é impossível obter uma conclusão sobre a influência que a mudança do gás de processo tem sobre o rendimento do bio-óleo, pois os rendimentos do bio-óleo são demasiado altos, passando na maioria dos casos o máximo teórico da soma dos diferentes produtos (~39%). É incerta a razão para tal ter acontecido, mas, provavelmente terá ocorrido devido a presença de água no bio-óleo que passou durante a separação na ampola de decantação ou a existência de DCM que não foi removido devido a tempo insuficiente de evaporação no rotavapor ou devido a formação de uma mistura azeotrópica entre o DCM e certos compostos do bio-óleo. Os rendimentos da fase aquosa também sofreram deste problema em menor escala sendo que para este caso sabe-se que a razão é a formação de gotas de água que não puderam ser removidas, nas paredes do balão de vidro usado para a separação da água e produtos solúveis em água (fase aquosa) no rotavapor. Para a escolha das condições ideais a formação de bio-óleo ignorou-se a existência destes problemas.

Posteriormente procedeu-se a análise dos bio-óleos as condições consideradas ideais para estudar a influência na composição dos bio-óleos, ou seja a uma temperatura de 325°C e 30 min. de tempo de retenção. Foi observado que a mudança de gás de processo de  $N_2$  para  $H_2$ , tem influência na composição dos bio-óleos produzidos. Apesar de não se ter feito uma análise

quantitativa é muito provável que o Undecino é um dos principais compostos quando é usado o  $N_2$  como gás de processo e no caso do  $H_2$  deixa-o de ser. Verificou-se que a utilização de hidrogénio alterava a composição do bio-óleo. O único composto identificado que é exclusivo apenas a um ensaio é o DHEP, que foi identificado quando o  $N_2$  foi usado, não aparecendo quando o  $H_2$  é usado. É possível que a presença de  $H_2$  tenha impedido a formação deste composto através da estabilização de radicais livres ou tenha alterado o caminho que os compostos seguem para formar o DEHP. Por último, existe a possibilidade de a quantidade de hidrocarbonetos lineares de cadeia entre o  $C_{20}$  e  $C_{29}$  tenha aumentado na presença de  $H_2$  em relação ao  $N_2$ , muito provavelmente devido a uma maior quantidade de ácidos gordos serem transformados por hidrodessoxigenação em hidrocarbonetos. Os hidrocarbonetos cíclicos aparentemente diminuíram na presença de  $H_2$ .

## 10 – Sugestões para trabalhos futuros

Um dos maiores problemas neste trabalho foi os rendimentos demasiado altos para o bio-óleo e a fase aquosa. No caso da fase aquosa, isto resulta da formação de gotas nas paredes do balão de vidro usado durante a separação da água e da fase aquosa (produtos solúveis em água) no rotavapor. Para o caso do bio-óleo a razão é incerta podendo ser DCM que não foi removido devido a formação de uma mistura azeotrópica entre o DCM e certos compostos do bio-óleo ou seria necessário uma maior quantidade de tempo para a separação total entre o DCM e o bio-óleo no rotavapor. Também é possível que em todos os casos tenha ocorrido a passagem de água para o bio-óleo durante a separação na ampola de decantação. Para resolver este problema, caso seja causado pelo excesso de DCM e a formação de gotas nas paredes do balão da fase aquosa, seria um estudo das condições que permitem a remoção total do DCM (temperatura, pressão e tempo) e minimizem as perdas dos compostos mais voláteis do bio-óleo. Outra hipótese é a utilização de um método diferente de extracção dos solventes, como por exemplo através de uma estufa. Ainda outra possível forma para resolver este problema no caso de a extracção do DCM ter sido incompleta e também para a formação de misturas azeotrópicas entre este e os compostos do bio-óleo seria a utilização de um outro solvente que tenha a mesma capacidade de separar o bio-óleo e a fase aquosa, mas que seja mais volátil.

Neste trabalho verificou-se que a mudança de gás de processo tem efeito na composição do bio-óleo. No entanto devido a limitações do equipamento disponível não foi possível fazer uma análise quantitativa dos compostos produzidos. Esta seria uma importante análise para entender os efeitos que a hidrogenação tem sobre a composição dos bio-óleos. Para além disso a realização adicional de espectrofotometria de transformada de Fourier e de espectroscopia por ressonância magnética nuclear de  $^1H$  e  $^{13}C$ , permitiria uma caracterização mais completa da composição dos bio-óleos pois estes processos conseguem analisar os compostos mais pesados. Para além disso a realização de uma análise elementar aos bio-óleos poderia dar informação sobre os efeitos que a substituição de  $N_2$  por  $H_2$  tem sobre a distribuição dos heteroátomos (O, N, etc.).

Para compreender melhor o efeito que a hidrogenação têm sobre os compostos e reacções que estes sofrem durante a LHT, a realização de estudos comparativos entre a utilização de  $N_2$  e de  $H_2$  como gás de processo utilizando compostos-modelos e misturas destes compostos seriam de extrema importância.

Outro trabalho que poderia ser interessante seria a realização do mesmo trabalho feito nesta tese, mas com a utilização de catalisadores metálicos usados na indústria petrolífera no *upgrading*.



## 11 - Bibliografia

- [1] Organization of the Petroleum Exporting Countries, 2016 OPEC World Oil Outlook, 2016.
- [2] Organization of the Petroleum Exporting Countries, 2017 OPEC World Oil Outlook, 2017.
- [3] International Energy Agency, CO2 emissions from fuel combustion 2016 highlights, 2016.
- [4] U.S. Energy Information Administration, International Energy Outlook 2016, 2016.
- [5] “Directiva 2009/28/CE”.
- [6] S. V. Vassilev e C. G. Vassileva, “Composition, properties and challenges of algae biomass for biofuel application: An overview,” *Fuel*, vol. 181, pp. 1-33, 2016.
- [7] T. Suganya, M. Varman, H. H. Masjuki e S. Renganathan, “Macroalgae and microalgae as a potential source for commercial applications along with biofuels production: A biorefinery approach,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 55, pp. 909-941, 2016.
- [8] S. Shafiee e E. Topal, “When will fossil fuel reserves be diminished?,” *Energy Policy*, vol. 37, pp. 181-189, 2009.
- [9] P. Kirby, “Russia’s gas fight with Ukraine,” BBC, 31 Outubro 2014. [Online]. Available: <https://www.bbc.com/news/world-europe-29521564>. [Acedido em 4 Junho 2017].
- [10] IPCC, Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, 2013.
- [11] International Energy Agency, Energy and Air Pollution: WEO 2016 Special Report, 2016.
- [12] Directiva 2003/30/CE, (8 de Maio de 2003), 2003.
- [13] “DL 62/2006,” *Diário da República*, 1ª série, Nº 57, 21 Março 2006.
- [14] “Promoting biofuels as credible alternatives to oil in transport,” [Online]. Available: [http://europa.eu/rapid/press-release\\_MEMO-07-5\\_en.htm](http://europa.eu/rapid/press-release_MEMO-07-5_en.htm). [Acedido em 2017 Junho 6].
- [15] “DL 117/2010”.
- [16] D. 2018/2001/CE.
- [17] M. Guo, W. Song e J. Buhain, “Bioenergy and Biofuels: History, status and perspective,”

*Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 42, pp. 712-725, 2015.

- [18] R. Luque, L. Herrero-Davila, J. M. Campelo, J. H. Clark, J. M. Hidalgo, D. Luna, J. M. Marinas e A. A. Romero, "Biofuels: a technological perspective," *Energy & Environmental Science*, vol. 1 Ed. 5, pp. 542-564, 2008.
- [19] BP, BP Statistical Review of World Energy 2017, 2017.
- [20] European Commission, EU Energy in Figures - Statistical Pocketbook 2017, 2017.
- [21] S. N. Naik, V. V. Goud, P. K. Rout e A. K. Dalai, "Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 14, pp. 578-597, 2010.
- [22] S. M. Cardoso, P. Silva, O. R. Pereira e L. Pereira, "Bioproducts From Seaweeds: A Review With Special Focus On The Iberian Peninsula," *Current Organic Chemistry*, 2014.
- [23] M. Ghadiryanfar, K. A. Rosentrater, A. Keyhani e M. Omid, "A review of macroalgae production, with potential applications in biofuels and bioenergy," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 54, pp. 473-481, 2016.
- [24] K. A. Jung, S.-R. Lim, Y. Kim e J. M. Park, "Potentials of macroalgae as feedstocks for biorefinery," *Bioresource Technology*, vol. 135, pp. 182-190, 2013.
- [25] C. Sambusiti, M. Bellucci, A. Zabaniotou, L. Beneduce e F. Monlau, "Algae as promising feedstocks for fermentative biohydrogen production according to a biorefinery approach: A comprehensive review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 44, pp. 20-36, 2015.
- [26] H. Chen, D. Zhou, G. Luo, S. Zhang e J. Chen, "Macroalgae for biofuels production: Progress and perspectives," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 47, pp. 427-437, 2015.
- [27] F. Fernand, A. Israel, J. Skjermo, T. Wichard, K. R. Timmermans e A. Golberg, "Offshore macroalgae biomass for bioenergy production: Environmental aspects, technological achievements and challenges," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 75, pp. 35-45, 2017.
- [28] J. Fleurence e I. Levine, *Seaweed in Health and Disease Prevention*, Academic Press/Elsevier, 2016.
- [29] R. D. Kinley e A. H. Fredeen, "In vitro evaluation of feeding North Atlantic stormtoss seaweeds on ruminal digestion," *Journal of Applied Phycology*, vol. 27, pp. 2387-2393, 2014.
- [30] L. Machado, M. Magnusson, N. A. Paul, R. de Nys e N. Tomkins, "Effects of marine and freshwater macroalgae on in vitro total gas and methane production," *PLoS One*, vol. 9, p.

e85289, 2014.

- [31] R. Rajkumar, Z. Yaakob e M. S. Takriff, "Potencial of micro and macroalgae for biofuel production: A brief review," *BioResources*, vol. 9, pp. 1606-1633, 2014.
- [32] C. Tian, B. Li, Z. Liu, Y. Zhang e H. Lu, "Hydrothermal liquefaction for algal biorefinery: A critical review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 38, pp. 933-950, 2014.
- [33] M. Kumar, A. O. Oyedun e A. Kumar, "A review on the current status of various hydrothermal technologies on biomass feedstock," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 81, pp. 1742-1770, 2018.
- [34] Y. Guo, T. Yeh, W. Song, D. Xu e S. Wang, "A review of bio-oil production from hydrothermal liquefaction of algae," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 48, pp. 776-790, 2015.
- [35] A. A. Peterson, F. Vogel, R. P. Lachance, M. Froling, M. J. Antal, Jr. e J. W. Tester, "Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies," *Energy & Environmental Science*, vol. 1, pp. 32-65, 2008.
- [36] D. L. Barreiro, W. Prins, F. Ronse e W. Brilman, "Hydrothermal liquefaction (HTL) of microalgae for biofuel production: State of the art review and future prospects," *biomass and bioenergy*, vol. 53, pp. 113-127, 2013.
- [37] D. G. Archer e P. Wang, "The dielectric-constant of water and Debye-Huckel limiting law slopes," *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 19, pp. 371-411, 1990.
- [38] M. Déniel, G. Haarlemmer, A. Roubaud, E. Weiss-Hortala e J. Fages, "Energy valorisation of food processing residues and model compounds by hydrothermal liquefaction," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 54, pp. 1632-1652, 2016.
- [39] P. Biller e A. B. Ross, "Potential yields and properties of oil from the hydrothermal liquefaction of microalgae with different biochemical content," *Bioresource Technology*, vol. 102, pp. 215-225, 2011.
- [40] S. Xiu e A. Shahbazi, "Bio-oil production and upgrading research: A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, pp. 4406-4414, 2012.
- [41] J. W. van Hal, W. J. Huijgen e A. M. López-Contreras, "Opportunities and challenges for seaweed in the biobased economy," *Trends in Biotechnology*, vol. 32, pp. 231-233, 2014.
- [42] W.-T. Chen, Y. Zhang, J. Zhang, L. Schidenman, G. Yu, P. Zhang e M. Minarick, "Co-liquefaction of swine manure and mixed-culture algal biomass from a wastewater treatment system to produce bio-crude oil," *Applied Energy*, vol. 128, pp. 209-216, 2014.
- [43] Z. Shuping, W. Yulong, Y. Mingde, I. Kaleem, L. Chun e J. Tong, "Production and characterization of bio-oil from hydrothermal liquefaction of microalgae *Dunaliella*

tertiolecta cake,” *Energy*, vol. 35, pp. 5406-5411, 2010.

- [44] C. Miao, M. Chakraborty e S. Chen, “Impact of reaction conditions on the simultaneous production of polysaccharides and bio-oil from heterotrophically grown *Chlorella sorokiniana* by a unique sequential hydrothermal liquefaction process,” *Bioresources Technology*, vol. 110, pp. 617-627, 2012.
- [45] E. Berl, “Production of oil from plant material,” *Science*, pp. 309-312, 21 Abril 1944.
- [46] J. A. Ramirez, R. J. Brown e T. J. Rainey, “A Review of Hydrothermal Liquefaction Bio-Crude Properties and Prospects for Upgrading to Transportation Fuels,” *Energies*, vol. 8, pp. 6765-6794, 2015.
- [47] M. Saber, B. Nakhshiniev e K. Yoshikawa, “A review of production and upgrading of algal bio-oil,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 58, pp. 918-930, 2016.
- [48] A. R. K. Gollakota, N. Kishore e S. Gu, “A review on hydrothermal liquefaction of biomass,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 81, pp. 1378-1392, 2018.
- [49] J. G. Speight, *Handbook of Petroleum Analysis*, Wiley-Interscience, 2001.
- [50] K. Anastasakis e A. B. Ross, “Hydrothermal liquefaction of four brown macro-algae commonly found on the UK coasts: An energetic analysis of the process and comparison with bio-chemical conversion methods,” *Fuel*, vol. 139, pp. 546-553, 2015.
- [51] W. Yang, X. Li, S. Liu e L. Feng, “Direct hydrothermal liquefaction of undried macroalgae *Enteromorpha prolifera* using acid catalysts,” *Energy Conversion and Management*, vol. 87, pp. 938-945, 2014.
- [52] Y.-P. Xu, P.-G. Duan e F. Wang, “Hydrothermal processing of macroalgae for producing crude bio-oil,” *Fuel Processing Technology*, vol. 130, pp. 268-274, 2015.
- [53] K. Anastasakis e A. B. Ross, “Hydrothermal liquefaction of the brown macro-alga *Laminaria Saccharina*: Effect of reaction conditions on product distribution and composition,” *Bioresource Technology*, vol. 102, pp. 4876-4883, 2011.
- [54] N. Neveux, A. K. Yuen, C. Jazrawi, M. Magnusson, B. S. Haynes, A. F. Masters, A. Montoya, N. A. Paul, T. Maschmeyer e R. de Nys, “Biocrude yield and productivity from the hydrothermal liquefaction of marine and freshwater green macroalgae,” *Bioresource Technology*, vol. 155, pp. 334-341, 2014.
- [55] D. Zhou, L. Zhang, S. Zhang, H. Fu e J. Chen, “Hydrothermal liquefaction of macroalgae *Enteromorpha prolifera* to bio-oil,” *Energy Fuels*, vol. 24, pp. 4054-4061, 2010.
- [56] D. Li, L. Chen, D. Xu, X. Zhang, N. Ye, F. Chen e S. Chen, “Preparation and characteristics of bio-oil from the marine brown alga *Sargassum patens* C. Agardh,” *Bioresource Technology*,

vol. 104, pp. 737-742, 2012.

- [57] D. L. Barreiro, M. Beck, U. Hornung, F. Ronsse, A. Kruse e W. Prins, "Suitability of hydrothermal liquefaction as a conversion route to produce biofuels from macroalgae," *Algal Research*, vol. 11, pp. 234-241, 2015.
- [58] M. Parsa, H. Jalilzadeh, M. Pazoki, R. Ghasemzadeh e M. A. Abduli, "Hydrothermal liquefaction of *Gracilaria gracilis* and *Cladophora glomerata* macro-algae for biocrude production," *Bioresource Technology*, vol. 250, pp. 26-34, 2018.
- [59] H. Li, Z. Liu, Y. Zhang, B. Li, H. Lu, N. Duan, M. Liu, Z. Zhu e B. Si, "Conversion efficiency and oil quality of low-lipid high-protein and high-lipid low-protein microalgae via hydrothermal liquefaction," *Bioresource Technology*, vol. 154, pp. 322-329, 2014.
- [60] U. Jena, K. C. Das e J. R. Kastner, "Comparison of the effects of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{NiO}$  catalysts on the thermochemical liquefaction of microalga *Spirulina platensis*," *Applied Energy*, vol. 98, pp. 368-375, 2012.
- [61] C. Yang, L. Jia, C. Chen, G. Liu e W. Fang, "Bio-oil from hydro-liquefaction of *Dunaliella salina* over Ni/REHY catalyst," *Bioresource Technology*, vol. 102, pp. 4580-4584, 2011.
- [62] Y. Huang, Y. Chen, J. Xie, H. Liu, X. Yin e C. Hu, "Bio-oil production from hydrothermal liquefaction of high-protein high-ash microalgae including wild *Cyanobacteria* sp. and cultivated *Bacillariophyta* sp.," *Fuel*, vol. 183, pp. 9-19, 2016.
- [63] R. Shakya, J. Whelen, S. Adhikari, R. Mahadevan e S. Neupane, "Effect of temperature and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  catalyst on hydrothermal liquefaction of algae," *Algal Research*, vol. 12, pp. 80-90, 2015.
- [64] A. B. Ross, P. Biller, M. L. Kubacki, H. Li, A. Lea-Langton e J. M. Jones, "Hydrothermal processing of microalgae using alkali and organic acids," *Fuel*, vol. 89, p. 2234-2243, 2010.
- [65] H. K. Reddy, T. Muppaneni, S. Ponnusamy, N. Sudasinghe, A. Pagellapati, T. Selvaratham, M. Seger, B. Dungan, N. Nirmalakhandan, T. Schaub, F. O. Holguin, P. Lammers, W. Voorhies e S. Deng, "Temperature effect on Hydrothermal liquefaction of *Nannochloropsis gaditana* and *Chlorella* sp.," *Applied Energy*, vol. 165, pp. 943-951, 2016.
- [66] P. Biller, R. Riley e A. B. Ross, "Catalytic hydrothermal processing of microalgae: Decomposition and upgrading of lipids," *Bioresource Technology*, vol. 102, pp. 4841-4848, 2011.
- [67] W. Wang, Y. Xu, X. Wang, B. Zhang, W. Tian e J. Zhang, "Hydrothermal liquefaction of microalgae over metal supported  $\text{TiO}_2$  catalyst," *Bioresource Technology*, vol. 250, pp. 474-480, 2018.
- [68] S. Raikova, C. D. Le, T. A. Beacham, R. W. Jenkins, M. J. Allen e C. J. Chuck, "Towards a marine biorefinery through the hydrothermal liquefaction of macroalgae native to the

- United Kingdom," *Biomass and Bioenergy*, vol. 107, pp. 244-253, 2017.
- [69] S. S. Toor, L. Rosendahl e A. Rudolf, "Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies," *Energy*, vol. 36, pp. 2328-2342, 2011.
- [70] W. Buhler, E. Dinjus, H. J. Ederer, A. Kruse e C. Mas, "Ionic reactions and pyrolysis of glycerol as competing reaction pathways in near- and supercritical water," *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 22, pp. 37-53, 2002.
- [71] M. Watanabe, T. Iida e H. Inomata, "Decomposition of a long chain saturated fatty acid with some additives in hot compressed water," *Energy Conversion Manage.*, vol. 47, pp. 3344-3350, 2006.
- [72] J. Fu, X. Lu e P. E. Savage, "Hydrothermal Decarboxylation and Hydrogenation of Fatty Acids over Pt/C," *ChemSusChem*, vol. 4, pp. 481-486, 2011.
- [73] T. Rogalinski, S. Herrmann e G. Brunner, "Production of amino acids from bovine serum albumin by continuous sub-critical water hydrolysis," *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 36, pp. 49-58, 2005.
- [74] D. Klingler, J. Berg e H. Vogel, "Hydrothermal reactions of alanine and glycine in sub- and supercritical water," *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 43, pp. 112-119, 2007.
- [75] N. Sato, A. T. Quitain, K. Kang, H. Daimon e K. Fujie, "Reaction kinetics of amino acid decomposition in high-temperature and high-pressure water," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 43, pp. 3217-3222, 2004.
- [76] Y.-p. Chen, Y.-q. Huang, J.-j. Xie, X.-l. Yin e C.-z. Wu, "Hydrothermal reaction of phenylalanine as a model compound of algal protein," *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, vol. 42, pp. 61-67, 2014.
- [77] W. S.-L. Mok e J. M. J. Antal, "Productive and parasitic pathways in dilute acid catalysed hydrolysis of cellulose," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 31, pp. 94-100, 1992.
- [78] M. Sasaki, Z. Fang, Y. Fukushima, T. Adschiri e K. Arai, "Dissolution and hydrolysis of cellulose in subcritical and supercritical water," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 39, p. 2883-2890, 2000.
- [79] M. J. Antal Jr. e W. M. Richards, "Mechanism of formation of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde from D-fructose and sucrose," *Carbohydrate Research*, vol. 1, pp. 91-109, 1990.
- [80] Z. Srokol, A.-G. Bouche, A. v. Estrik, R. C. J. Strik, T. Maschmeyer e J. A. Peters, "Hydrothermal upgrading of biomass to biofuel; studies on some monosaccharide model compounds," *Carbohydrate Research*, vol. 339, pp. 1717-1726, 2004.

- [81] G. C. A. Luijkx, F. v. Rantwijk e H. v. Bekkum, "Hydrothermal formation of 1,2,4-benzenetriol from 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde and D-fructose," *Carbohydrate Research*, vol. 242, pp. 131-139, 1993.
- [82] B. M. Kabyemela, T. Adschiri, R. M. Malaluan e K. Arai, "Glucose and Fructose Decomposition in Subcritical and Supercritical Water: Detailed Reaction Pathway, Mechanisms, and Kinetics," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 38, pp. 2888-2895, 1999.
- [83] W. Yanga, X. Li, Z. Li, C. Tong e L. Feng, "Understanding low-lipid algae hydrothermal liquefaction characteristics and pathways through hydrothermal liquefaction of algal major components: Crude polysaccharides, crude proteins and their binary mixtures," *Bioresource Technology*, vol. 196, pp. 99-108, 2015.
- [84] J. Akhtar, N. Aishah e S. Amin, "A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, pp. 1615-1624, 2011.
- [85] Y. He, X. Liang, C. Jazrawi, A. Montoya, A. Yuen, A. J. Cole, N. Neveux, N. A. Paul, R. d. Nys, T. Maschmeyer e B. S. Haynes, "Continuous hydrothermal liquefaction of macroalgae in the presence of organic co-solvents," *Algal Research*, vol. 17, p. 185-195, 2016.
- [86] S. Yin, R. Dolan, M. Harris e Z. Tan, "Subcritical hydrothermal liquefaction of cattle manure to bio-oil: Effects of conversion parameters on bio-oil yield and characterization of bio-oil," *Bioresource Technology*, vol. 111, p. 3657-3664, 2010.
- [87] T. Matsui, A. Nishihara, C. Ueda, M. Ohtsuki, N. Ikenaga e T. Suzuki, "Liquefaction of micro-algae with iron catalyst," *Fuel*, vol. 76, pp. 1043-1048, 1997.
- [88] J. G. Speight, *The Chemistry and Technology of Petroleum*, CRC Press, 2014.
- [89] P. Duan e P. E. Savage, "Hydrothermal liquefaction of Microalga with Heterogeneous catalysts," *Ind. Chem. Res.*, vol. 50, pp. 52-61, 2011.
- [90] H. Li, J. Hu, Z. Zhang, H. Wang, F. Ping, C. Zheng, H. Zhang e Q. He, "Insight into the effect of hydrogenation on efficiency of hydrothermal liquefaction and physico-chemical properties of biocrude oil," *Bioresource Technology*, vol. 163, p. 143-151, 2014.
- [91] G. Wang, W. Li, B. Li e H. Chen, "Direct liquefaction of sawdust under syngas," *Fuel*, vol. 86, pp. 1587-1593, 2007.
- [92] B. J. He, Y. Zhang, Y. Yin, T. L. Funk e G. L. Riskowski, "Effects of Alternative Process Gases on The thermochemical conversion Process of Swine Manure," *American Society of Agricultural Engineers*, vol. 44, pp. 1873-1880, 2001.
- [93] L. Pereira, "Seaweed flora of the European North Atlantic and Mediterranean," em

*Handbook of marine biotechnology*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2015, pp. 65-178.

- [94] J. Zhang, W.-T. Chen, P. Zhang, Z. Luo e Y. Zhang, "Hydrothermal liquefaction of *Chlorella pyrenoidosa* in sub- and supercritical ethanol with heterogeneous catalysts," *Bioresource Technology*, vol. 133, p. 389–397, 2013.
- [95] S. Karagöz, T. Bhaskar, A. Muto, Y. Sakata e M. A. Uddin, "Low-Temperature Hydrothermal Treatment of Biomass: Effect of Reaction Parameters on Products and Boiling Point Distributions," *Energy & Fuels*, vol. 18, pp. 234-241, 2004.
- [96] S. Miles-Richardson, S. Bosch, S. Swarts, F. Lladós e D. A. Gray, "Toxicological Profile for Di(2-ethylhexyl)phthalate," US Department of Health and Human services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, Georgia, USA, 2002.
- [97] E. A. Couto, F. Pinto, F. Varela, A. Reis, P. Costa e M. L. Calijuri, "Hydrothermal liquefaction of biomass produced from domestic sewage treatment in high-rate ponds," *Renewable Energy*, vol. 118, pp. 644-653, 2018.